

ALFA XENIA LUPEA
ALINA GHARIBEH BRANIC

AUREL ARDELEAN
DORINA ARDELEAN

FUNDAMENTE DE CHIMIA MEDIULUI



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, P.A.

297.026

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU” IAȘI
14297.026

ALFA XENIA LUPEA
ALINA GHARIBEH BRANIC

AUREL ARDELEAN
DORINA ARDELEAN

FUNDAMENTE DE CHIMIA MEDIULUI

505256



436842

B.C.U. IASI



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A.

© EDP 2008. Toate drepturile asupra acestei ediții sunt rezervate Editurii Didactice și Pedagogice R.A. Orice preluare, parțială sau integrală, a textului sau a materialului grafic din această lucrare se face numai cu acordul scris al editurii.

Referent: acad. dr. Gheorghe Duca

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

Fundamente de chimia mediului / Alfa Xenia Lupea, Aurel Ardelean,
Alina Gharibeh Branic, Dorina Ardelean - București : Editura Didactică
și Pedagogică, 2008
Bibliogr.

ISBN 978-973-30-2015-8

- I. Lupea, Alfa Xenia
- II. Ardelean, Aurel
- III. Gharibeh Branic, Alina
- IV. Ardelean, Dorina

504.054:66+54

Lucrare editată cu sprijinul Autorității Naționale pentru Cercetare Științifică.
Tiraj: 350 exemplare. Preț vânzare (fără adaos comercial și TVA): 20 lei.

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, R.A., BUCUREȘTI – ROMÂNIA

Str. Spiru Haret nr. 12, sectorul 1, cod 010176

Telefon: 021.315.38.20

Tel./fax: 021.312.28.85

e-mail: office@edituradp.ro

www.edituradp.ro

Director general: **Dáné Károly András**
Redactor-șef: **Dan Dumitru**
Redactor: **Izabella Tilea**
Tehnoredactor: **Mircea Coțofană**
Coperta: **Elena Drăgulelei Dumitru**

Comenzi pentru această lucrare se primesc:

- prin poștă, pe adresa editurii
- prin e-mail: marketing@edituradp.ro
comercial@edituradp.ro
comenzi@edituradp.ro
- prin telefon/fax: (021)315.73.98
(021)313.34.70

P r e f a ță

Activitatea antropică tot mai mare, caracteristică zilelor noastre, marchează pregnant productivitatea, stabilitatea, evoluția ecosistemelor și a ecosferei în ansamblu. În condițiile aplicării în practică a noilor cuceriri ale științei și tehnicii se impune abordarea unor noi concepte în relațiile dintre om și natură, concepte care privesc domeniile științelor umaniste, ale științelor naturii și științelor ingineresti.

În societatea modernă, chimia mediului ocupă o poziție deosebită în cadrul științelor chimice, poziție determinată de faptul că ea se situează la granița dintre biologie, chimie, inginerie chimică fiind totodată cea care este responsabilă de ridicarea calității vieții pe pământ.

Dezvoltarea înregistrată de această ramură a chimiei în ultimele decenii a ridicat problema elaborării unei lucrări care să prezinte principalele aspecte ale chimiei mediului, prezentate ca rezultat al ultimelor lucrări din domeniu.

Primul capitol al lucrării este o introducere în știința chimiei mediului și prezintă principalele componente ale acestuia incluzând și conceptul de antrosferă ca parte distinctă a mediului. În cadrul capitolului sunt prezentate paralel noțiunile de ecologie și ecotoxicologie, materia și ciclurile acesteia, impactul uman și poluarea.

Capitolele 2-4 sunt destinate prezentării detaliate a chimiei mediului acvatic, solului, respectiv atmosferei. Acestea sunt continuate de un capitol special destinat chimiei atmosferei urbane și de interior, în care în final, se discută pe larg cele mai arzătoare probleme ale zilelor noastre cum sunt smogul fotochimic, emisiile generatoare de smog, modificarea climatului și efectele antropogene, încălzirea globală, gazele cu efect de seră și distrugerea stratului de ozon.

Ca o noutate, volumul se încheie cu un capitol de chimie toxicologică care prezintă noțiuni de bază și principalii compuși toxici anorganici, organici și naturali.

Autorii

Celor dragi nouă, care ne-au fost tot timpul alături.

CUPRINS

Introducere	11
Capitolul 1. Principalele componente ale mediului înconjurător	15
1.1 Apa, aerul, pământul, viața și tehnologia	16
1.1.1 Apa și hidrosfera	16
1.1.2 Aerul și atmosfera	18
1.1.3 Pământul	21
1.1.4 Viața	23
1.1.5 Antrosfera și tehnologia	24
1.2 Ecologia, ecotoxicologia și biosfera	25
1.2.1 Biosfera	25
1.2.2 Ecologia	27
1.2.3 Ecotoxicologia	28
1.3 Energia și ciclurile energiei	29
1.4 Materia și ciclurile materiei	30
1.4.1 Ciclul carbonului	30
1.4.2 Ciclul azotului	32
1.4.3 Ciclul oxigenului	33
1.4.4 Ciclul fosforului	34
1.4.5 Ciclul sulfului	35
1.5 Impactul uman și poluarea	36
Capitolul 2. Fundamente de chimie a hidrosferei (mediul acvatic)	41
2.1 Structura și proprietățile apei	41
2.1.1 Principalele proprietăți fizice ale apei	41
2.1.2 Apa ca solvent	46
2.2 Circuitul apei în natură	49
2.2.1 Gazele din apă	49
2.2.2 Alcalinitatea apei	53
2.2.3 Calciul și alte metale din apă	54
2.2.4 Complexarea și formarea de chelați	56
2.2.5 Polifosfații și polifosfonații din apă	59
2.2.6 Substanțele humice ca și complexanți	61
2.2.7 Complexarea și procesele redox	67
2.3 Noțiuni de biochimie microbiană a apei	68
2.3.1 Clasificarea microorganismelor	68
2.3.1.1 Alge	71
2.3.1.2 Fungi	72

2.3.1.3	Protozoare	73
2.3.1.4	Bacterii	73
2.3.1.5	Metabolismul bacterian	75
2.3.2	Transformările microbiene ale carbonului	80
2.3.2.1.	Bacterii formatoare de CH_4	81
2.3.2.2.	Utilizarea hidrocarburilor de către bacterii	82
2.3.2.3.	Utilizarea microbiană a CO	82
2.3.3	Biodegradarea materialului organic	82
2.3.3.1.	Oxidarea	83
2.3.3.2.	Oxidarea microbiană a hidrocarburilor	83
2.3.4	Transformări microbiene ale azotului	87
2.3.4.1	Fixarea azotului	88
2.3.4.2	Procesul de nitrificare	89
2.3.4.3	Reducerea nitraților	90
2.3.4.4	Denitrificarea	91
2.3.5	Transformări microbiene ale compușilor cu fosfor, ale compușilor cu sulf și fosfor, ale compușilor cu sulf	92
2.3.6	Transformarea microbiologică a metalelor și nemetaelor	95
2.4	Rolul depunerilor de fund în formarea calității mediului acvatic	98
2.5	Poluarea apei	101
2.5.1	Poluanți, metale grele și metaloizi	103
2.5.2	Metale și nemetale legate organic ca poluanți ai apelor	110
2.5.3	Poluanți anorganici	114
2.5.4	Nutrienții algelor și eutrofizarea bazinelor acvatice	115
2.5.5	Aciditatea, alcalinitatea și solubilitatea	120
2.5.6	Oxygen, oxidanți și reducători	121
2.5.7	Poluanți organici	123
2.5.7.1	Săpunuri, detergenți ca poluanți	124
2.5.7.2	Produse farmaceutice și producții lor de degradare	128
2.5.7.3	Bactericide	128
2.5.7.4	Substanțe estrogenice în efluenții apelor uzate	129
2.5.7.5	Poluanți organici rezistenți	130
2.5.8.	Toxine microbiene	132
2.5.9.	Pesticide în apă	133
2.5.9.1	Pesticide. Noțiuni introductive	133
2.5.9.2	Insecticide naturale, piretrine și piretroizi	135
2.5.9.3	DDT și insecticide clorurate	136
2.5.9.4	Insecticide organofosforice. Carbamați. Fungicide	141

2.5.9.5	Ierbicide	145
2.5.9.6	Prođuși secundari din industria pesticidelor	151
2.6	Radionuclizi în mediul acvatic	153
2.7	Tratamentul apei	156
2.7.1	Tratamentul apelor urbane	157
2.7.2	Tratamentul apei pentru uz industrial	158
2.7.3	Tratamentul (epurarea) apelor reziduale (ape uzate)	160
2.7.3.1	Tratamentul primar al apelor reziduale	161
2.7.3.2	Tratamentul secundar al apelor reziduale prin procesare biologică	161
2.7.3.3	Tratamentul terțiar al apelor reziduale	168
2.8	Epurarea apelor reziduale industriale	170
2.8.1	Îndepărtarea solidelor	171
2.9	Îndepărtarea calciului și a altor metale din apă	173
2.10	Îndepărtarea substanțelor organice dizolvate	177
2.11	Îndepărtarea substanțelor anorganice dizolvate	179
2.12	Nămolul	185
2.13	Dezinfecția apei	188
2.13.1	Dioxidul de clor	189
2.13.2	Ozonul și alți oxidanți	190
2.14	Epurarea fotochimică și radiochimică a apei	191

Capitolul 3. Fundamente de chimie a solului 194

3.1	Natura solidelor din geosferă	197
3.2	Noțiuni de geochimie	201
3.3	Structura, compoziția chimică și proprietățile solului	205
3.3.1	Compoziția minerală a solului	206
3.3.2	Compoziția organică a solului	206
3.3.3	Faza lichidă a solului. Eroziunea solului	209
3.3.4	Faza gazoasă a solului	211
3.4	Humusul solului	212
3.5	Reacțiile acido-bazice și de schimb ionic din soluri	214
3.5.1	Producerea de acid mineral în sol	215
3.5.2	Ajustarea acidității solului	215
3.5.3	Echilibre de schimb ionic din sol	216
3.6	Macronutrienții din sol	218
3.7	Micronutrienții din sol	220
3.8	Azotul, fosforul și potasiul din sol	221
3.9	Îngrășăminte	225
3.10	Pesticidele și reziduurile acestora în sol	229
3.11	Eroziunea și degradarea solului	232
3.11.1	Chimia verde și agricultura „susținută”	236

3.11.2	Agricultura și poluarea	240
Capitolul 4. Chimia atmosferei		242
4.1	Compoziția atmosferei	242
4.1.1	Oxizii gazoși din atmosferă	243
4.1.2	Metanul, hidrocarburile, smogul fotochimic	246
4.1.3	Particule poluante (poluanți particulari)	247
4.1.4	Poluanți primari și secundari	248
4.2	Proprietățile fizice ale atmosferei	249
4.2.1	Densitatea aerului	249
4.2.2	Presiunea atmosferică	249
4.2.3	Temperatura în atmosferă	251
4.2.4	Apa din atmosferă, transferul de masă și energie	253
4.2.5	Fenomene electrice și luminoase în atmosferă	255
4.3	Reacții chimice și fotochimice în atmosferă	255
4.3.1	Procese fotochimice	257
4.3.2	Ioni și radicali în atmosferă	262
4.3.3	Radicali hidroxil și hidroperoxid în atmosferă	264
4.3.4	Procese chimice și biochimice în evoluția atmosferei	269
4.3.5	Reacții acido-bazice în atmosferă	271
4.3.6	Reacțiile oxigenului atmosferic	272
4.3.7	Ozonul în stratosferă și troposferă	275
4.3.8	Reacțiile azotului atmosferic	278
4.3.9	Degradarea oxidului de carbon în troposferă	280
4.4	Apa atmosferică	280
4.5	Influența antroposferei	282
4.6	Principalele particule din atmosferă	283
4.7	Procese chimice prin care se formează particulele în atmosferă	286
4.7.1	Particule anorganice generate în atmosferă	287
4.7.2	Particule organice generate în atmosferă	290
4.7.3	Metale toxice în atmosferă	294
4.7.4	Particule radioactive și radioactivitatea naturală	295
4.8	Controlul emisiei de particule în atmosferă	297
4.8.1	Îndepărtarea particulelor prin sedimentare și inerție	297
4.8.2	Îndepărtarea particulelor prin filtrare	298
Capitolul 5. Chimia atmosferei urbane și de interior		301
5.1	Monoxidul de carbon	302
5.2	Dioxidul de sulf	303

5.3	Oxizii de azot	309
5.4	Clorul și acidul clorhidric	314
5.5	Gaze cu sulf în stare de oxidare joasă	314
5.6	Poluanți organici ai aerului	317
5.6.1	Hidrocarburi poluante alifactice	320
5.6.2	Hidrocarburi poluante aromatice	322
5.6.3	Compuși carbonilici, aldehide și cetone	324
5.6.4	Compuși organici ce conțin oxigen	327
5.6.5	Compuși organici cu azot	329
5.6.6	Compuși halogenați organici prezenți în atmosferă ...	332
5.6.7	Dibenzo- <i>p</i> -dioxine clorurate și dibenzofurani clorurați	336
5.6.8	Compuși organici cu sulf	337
5.7	Smogul fotochimic	338
5.7.1	Emisii generatoare de smog	339
5.7.2	Formarea smogului prin reacții ale compușilor organici	342
5.7.2.1	Radicalul nitrat	350
5.7.2.2	Compuși fotolizabili din atmosferă	351
5.7.3	Compozenții anorganici ai smogului	351
5.8	Periclitarea atmosferei globale	353
5.8.1	Modificarea climatului și efectele antropogene	353
5.8.2	Încălzirea globală	356
5.8.3	Dioxidul de carbon atmosferic	357
5.8.4	Metanul și alte gaze cu efect de seră	358
5.8.5	Ploile acide	359
5.9	Distrugerea stratului de ozon	362

Capitolul 6. Noțiuni de chimie toxicologică 366

6.1	Relații doză-răspuns	369
6.2	Toxicele în organism	376
6.3	Fazele cinetice și dinamice	378
6.4	Elemente toxice și formele elementare	382
6.4.1	Ozon, O ₃	382
6.4.2	Halogeni	382
6.4.3	Metale grele	382
6.4.4	Compuși toxici anorganici	384
6.4.5	Hidracizi	385
6.4.6	Compuși anorganici ai siliciului	386
6.4.7	Azbest	386
6.4.8	Compuși anorganici ai fosforului	387
6.4.9	Compuși anorganici ai sulfului	387

6.4.10	Perclorați	388
6.4.11	Compuși organometalici	388
6.5	Toxicologia compușilor organici	389
6.5.1	Hidrocarburi	389
6.5.2	Compuși organici ce conțin oxigen	393
6.5.3	Compuși organici cu azot	397
6.5.4	Compuși organohalogenati	401
6.5.5	Pesticide organohalogenate	403
6.5.6	Compuși organici cu sulf	404
6.5.7	Compuși organofosforici	405
6.6	Prođuși naturali toxici	408
6.6.1	Droguri naturale	408
6.6.2	Substanțe toxice, constituenți naturali sau de procesare ai substanțelor naturale și alimentelor	410

BIBLIOGRAFIE	413
---------------------	-----

ANEXE	416
--------------	-----

Anexa 1	Compuși organici conform Listei EPA a celor 188 poluanți periculoși ai aerului	416
Anexa 2	Materiale listate de către ATSDR	420
Anexa 3	Constituenți toxici naturali ai produselor naturale alimentare vegetale	421
Anexa 4	Constituenți toxici naturali ai produselor alimentare animale	424
Anexa 5	Prođuși ai creșterii microbiene întâlniți în alimente	425
Anexa 6	Timpul de înjumătățire al reacțiilor unor sisteme bacteriene	427
Anexa 7	Poluanți ai troposferei, sursele naturale și antropogene ale acestora	429

Introducere

Revoluția științifică și tehnică proprie ultimelor decenii ale mileniului doi a produs schimbări profunde în aproape toate domeniile vieții. Totodată a evidențiat faptul că aceste schimbări sunt rezultatul acțiunii conștiente sau mai puțin conștiente a comunității umane. O caracteristică de bază a noii revoluții tehnice o constituie înlăturarea barierelor mai mult sau mai puțin fixe existente între diferitele ramuri ale cunoașterii. Astfel, au apărut în afară de „științe noi” o diversitate de „științe de graniță”. Este pentru prima dată când se promovează pe scară largă multidisciplinaritatea, interdisciplinaritatea și transdisciplinaritatea.

Teoria sistemelor apărută în domeniul științelor exacte este extinsă și în domeniul științelor vieții inclusiv în dezbaterile filozofice, sociologice. Drept urmare s-a statuat faptul că Universul este organizat în sisteme, că *sistemele* sunt complexe fiind formate din *subsisteme*, elemente constitutive care interacționează între ele. În lumea vie, **sistemul** poate fi reprezentat de un organism întreg, un țesut, o cultură de celule, o secvență de reacții dintr-o cale metabolică. Sistemele biologice sunt sisteme deschise ele fiind traversate de fluxuri de materie și energie. Tocmai această interacțiune constituie mecanismul fundamental al Universului fiind definită ca formă de legătură a obiectelor prin care se formează diverse conexiuni inclusiv cele între lumea vie și nevie, între lumea plantelor și cea a animalelor.

Ca urmare a aplicării în practică a noilor descoperiri științifice și tehnice, omenirea a înregistrat o creștere a producției de bunuri materiale și de servicii. Din păcate, creșterea eficienței ramurilor de producție ale societății nu s-a putut realiza decât în concordanță cu cel de-al doilea principiu al termodinamicii numit și **principiul evoluției**, principiu care statuează faptul că „entropia Universului crește” sau, în alți termeni, faptul că „orice transformare liberă și spontană se face în direcția corespunzătoare creșterii entropiei ansamblului constituit din sistem și mediul înconjurător”. Drept urmare, s-a ajuns la deteriorarea ambianței umane concomitent cu apariția unor probleme de mare amploare pentru omenire – criza energetică și criza ecologică fiind printre cele mai acute și cu mari dificultăți de rezolvare. Dezvoltarea forțelor de producție și intensificarea procesului de utilizare a resurselor naturale a condus la poluarea mediului ambiant cu deșeuri industriale și la înrăutățirea mediului de trai al organismelor vii.

Rezolvarea acestor probleme globale generate de aplicarea în practică a noilor cuceriri din domeniul științei și tehnicii impun formularea, acceptarea și aplicarea unor noi concepte despre raporturile dintre om și natură respectiv

societate și mediul uman. Noile concepte trebuie să cuprindă atât aria științelor umaniste cât și aceea a științelor naturii respectiv pe cea a științelor ingineresti.

Grija pentru conservarea naturii, implică nu numai respectarea legilor de ocrotire a Pământului și adâncurilor sale, a pădurilor și apelor, a aerului, lumii animale și vegetale dar și cunoașterea legilor care determină legăturile dintre diferitele forme de activitate ale omului și schimbările ce au loc în natură. Drept urmare au apărut științe noi, la hotarul dintre ecologie, chimie și biochimie – **chimia ecologică, biochimia ecologică, chimia mediului înconjurător.**

O caracteristică a zilelor noastre constă în aceea că schimbările din mediul înconjurător sunt mai rapide decât timpul de eliberare și implementare a metodelor de control și de prognozare a schimbărilor de mediu. Din acest motiv, omul doar constată fenomenele ecologice nefavorabile și nu le poate preveni. Apare ca o necesitate implementarea unui mod calitativ nou, de tratare a mediului ambiant, ca un sistem chimico-biologic. *Mediul înconjurător („environment”, „milieu”, „ambiance”)* semnifică *registrul complet al condițiilor extreme fizice și biologice în care trăiesc organismele.* Dacă definiția este centrată în jurul omului ca individ și specie și dacă ea cuprinde atât subsistemele din ambianța aparent mai îndepărtată de existența umană cât și acelea care au fost create de om pe parcursul timpului și treptat au devenit elemente esențiale în subzistența acestuia, definiția poate deveni următoarea: **mediul înconjurător constituie pentru om un spațiu vag delimitat ce include toate forțele și procesele naturale, abiotice și biotice, independente de acesta, precum și cele antropogene.** În cazul factorilor naturali este vorba de procese autocontrolate. În cel de al doilea caz, al forțelor și proceselor antropogene este vorba de un control variabil exercitat de către om. Omul este pe de o parte supus influențelor externe dar în același timp este generator de procese ecologice și economice în stare să modifice ambientul. Prin forța lucrurilor, în relațiile sale cu mediul înconjurător, omul ajunge direct și în mod obligatoriu în contact cu forțele naturii cât și cu produsele propriilor sale acțiuni.

Sistemele vii, biosistemele reprezintă o categorie de sisteme a căror existență diferențiază planeta noastră, Pământul, de toate celelalte planete ale sistemului nostru solar. În contextul teoriei generale a sistemelor, *biosistemul este definit ca un complex de elemente sau subsisteme care se găsesc într-o interacțiune mai strânsă între ele decât cu elementele aflate în afara sistemului.* În ultimele decenii, proprietățile biosistemelor, explicate în termeni fizici sau chimici duc la definiții noi de tipul: *biosistemele sunt fundamentale chimosisteme semideschise care își iau din mediul înconjurător materia și energia ce intervin în reacțiile lor și care își sintetizează toate componentele proprii (în special proteinele), care se reproduc, suferă mutații și evoluează.*

În acord cu cele prezentate mai sus, **Universul** poate fi definit ca fiind constituit dintr-un *sistem* și *vecinătățile* sale. Sistemul este acea porțiune a Universului supusă direct studiului în timp ce vecinătățile cuprind toate părțile din jurul sistemului. Aplicând acest concept la un simplu proces chimic industrial cum ar fi de pildă fabricarea acidului pantotenic, factor de creștere, component al

grupului vitaminelor hidrosolubile se constată următoarele: **sistemul** esențial ce se desfășoară în instalația de sinteză din fabrică este **obiectul de studiu al cercetătorilor chimiști** care realizează și optimizează setul de reacții prin care se realizează sinteza produsului. În același timp, sistemul este și **obiectul de studiu al inginerilor** care au proiectat și realizat instalația industrială cu toate componentele sale. Toate aceste eforturi întreprinse pentru examinarea și perfecționarea sistemului aduc după sine și consecințe asupra mediului înconjurător care în cazul dat înseamnă în primul rând, prezența cianurilor în apele reziduale. Din acest moment, obiectivele chimiei de sinteză organică fină respectiv cele de inginerie chimică sunt înlocuite de **obiectivele și sarcinile ce privesc chimia mediului**. Lanțul poate continua din momentul în care alte grupuri de cercetători biologi, biochimiști, toxicologi urmează să studieze mecanismele prin care aceste **reziduuri toxice ajung în organismele vii** (pești) în urma deversării lor în apele orășenești și apoi în râuri, **transformările biochimice pe care le determină, modul molecular de acțiune și de eliminare** al lor. O altă direcție a lanțului urmărește **influențele** pe care acestea le determină în urma unor **reacții cu solul și apa**, în urma unor procese degradative ajungând astfel la preocupările și **obiectivele chimiei mediului**.

Pentru descrierea și gestionarea dinamic-echilibrată a ecosistemelor, în condițiile creșterii activității antropogene (activitate din partea omului) este necesară cunoașterea mecanismelor chimice de interacțiune dintre om, mediu și sistemele ecologice. Sub influența acțiunilor antropogene pot apărea schimbări atât ale parametrilor fizici (temperatură, intensitate a luminii, parametrii hidraulici și de difuzie) cât și cele ale compoziției chimice a mediului. Aspectul biologic al acestei interacțiuni este studiat de către **ecologia chimică**. Studiul mediului înconjurător, universul minus sistemul, incluzând solul de suprafață, atmosfera și hidrosfera fac obiectul **chimiei mediului**. Cele două discipline nu sunt divergente ci dimpotrivă se întrepătrund în nenumărate cazuri, obiectivele finale fiind identice. Astfel, se pot exemplifica câteva dintre principalele probleme ale chimiei ecologice de a căror rezolvare depinde protecția mediului ambiant:

- implemetarea de tehnologii avansate respectiv modificarea tehnologiilor existente, în vederea diminuării cheltuielilor energetice și a cantității de deșeuri, atingerea unui minim al emisiilor în atmosferă și hidrosferă;
- epurarea emisiilor de gaze și a apelor uzate, reutilizarea deșeurilor menajere și industriale; pentru cheltuielile de epurare respectiv de tratare a deșeurilor există o anumită limită determinată economic după care operația devine nerentabilă. Apare problema creșterii eficacității instalațiilor de epurare concomitent cu micșorarea cheltuielilor. În acest caz, rolul chimiei devine deosebit de important pentru descoperirea unor tehnici și procedee mai avantajoase;
- influența substanțelor poluante asupra mediului ambiant; problema are două aspecte și anume – cele legate de toxicitatea substanțelor poluante

care pătrund în mediul poluant și cel de al doilea aspect ce privește migrarea și transformarea substanțelor sub influența factorilor naturali. Dacă primele aspecte fac obiectul chimiei mediului, rolul chimiei ecologice constă în evaluarea vitezei de transformare a substanțelor poluante în funcție de factorii de mediu.

Apariția și dezvoltarea chimiei mediului a condus și la încetățenirea unor cuvinte cheie, a unor percepții „tehnice” ale specialiștilor: poluare, toxicitate, riscuri, deșeuri, apă – aer curate, natură, ecologie, resurse, faună – floră – specii, mediu natural, ecosistem, biosferă.

Capitolul 1

PRINCIPALELE COMPONENTE ALE MEDIULUI ÎNCONJURĂTOR ȘI PROTECȚIA ACESTORA

Concept ecologic foarte complex, mediul înconjurător poate fi divizat, pentru simplificare în:

- **mediul înconjurător uman**, mediu care pentru societate constă din ansamblul celorlalte societăți omenești cu care se află în contact;
- **mediul înconjurător fizic**, reprezentat de natura înconjurătoare.

În concepția multor ecologi, **mediul înconjurător natural** reprezintă acea parte a ecosferei (biosferei) a cărei existență nu este condiționată de activitățile omului. Caracteristicile principale ale acestui mediu înconjurător natural sunt:

- înalta sa capacitate de autoreglare;
- multiplele sale posibilități de autoîntreținere și autoreglare.

Mediul înconjurător natural este format din elemente ale litosferei, hidrosferei, atmosferei și biosferei. Acestea au în comun două grupuri distincte de factori:

- **factori din mediul abiotic**, reprezentați de mulțimea factorilor anorganici necesari traiului viețuitoarelor. Aceștia pot fi *factori de ordin fizic* (temperatura aerului, apei și solului, presiunea atmosferică, presiunea apei din lacuri, mări, oceane, viteza vânturilor, viteza curenților marini, radiațiile electromagnetice, radiațiile ionizante, undele sonore și seismice, etc.) sau *factori de ordin chimic* (compoziția în gaze a aerului, compușii organici și anorganici dizolvați în apele dulci și marine, compușii chimici prezenți în roci, subsol și sol);
- **factori din mediul biotic**, reprezentați de mulțimea organismelor diferitelor specii ce își exercită influența asupra organismelor din propria specie și asupra celor ce aparțin altor specii.

Toți factorii din mediul abiotic, fizici și chimici, acționează asupra organismelor, asociați în proporții diferite respectând legea minimului (Liebig, 1840). Prin acțiunea factorilor biotici, mediul abiotic se poate adapta, în timp și între anumite limite, condițiilor impuse de biosferă. Baza reală a acțiunii factorilor biotici asupra oricărui organism o constituie geneza și existența multiplelor relații dintre specii (fig. 1.1).

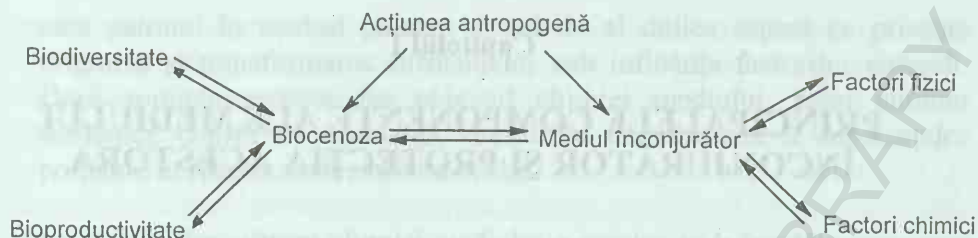


Fig. 1.1. Interdependența dintre factorii din mediul biotic, abiotic și acțiunea antropogenă

Știința mediului înconjurător sau, sub denumirea actuală știința mediului, în sensul său cel mai larg, este știința interacțiunilor complexe care se produc între sistemele componente ale Pământului terestru (atmosferă, mediu acvatic, geosferă, biosferă și antrosferă) și mediul înconjurător, interacțiuni care pot afecta lumea vie. Evident că știința mediului include părți din toate disciplinele cum sunt chimie, biologie, ecologie, sociologie, științe care guvernează, care influențează sau descriu aceste interacțiuni. Cu alte cuvinte, știința mediului poate fi definită simplu (în acest sens va fi realizat și conținutul acestei cărți) drept știința care studiază pământul, aerul, apa și viața înconjurătoare dar și efectele tehnologiilor asupra acestora.

Din motive didactice tradiționale, chimia mediului este divizată în studiul atmosferei, hidrosferei, geosferei și biosferei, toate fiind componente ale antrosferei.

1.1. APA, AERUL, PĂMÂNTUL, VIAȚA ȘI TEHNOLOGIA

Apa, aerul, pământul și tehnologiile se găsesc în interdependență strânsă așa cum este prezentat în figura 1.2. Antrosfera poate fi definită ca acea parte a mediului înconjurător creată și modificată de către oameni și folosită pentru activitățile lor.

1.1.1. Apa și hidrosfera

Apa, împreună cu aerul și solul reprezintă factorii de mediu indispensabili vieții pe pământ. Hidrosfera conține apa Pământului, apă care se află în permanentă mișcare realizând *circuitul general al apei în natură*. Apa acoperă în jur de 70% din suprafața Pământului, jucând un rol cheie în numeroase segmente ale antrosferei.

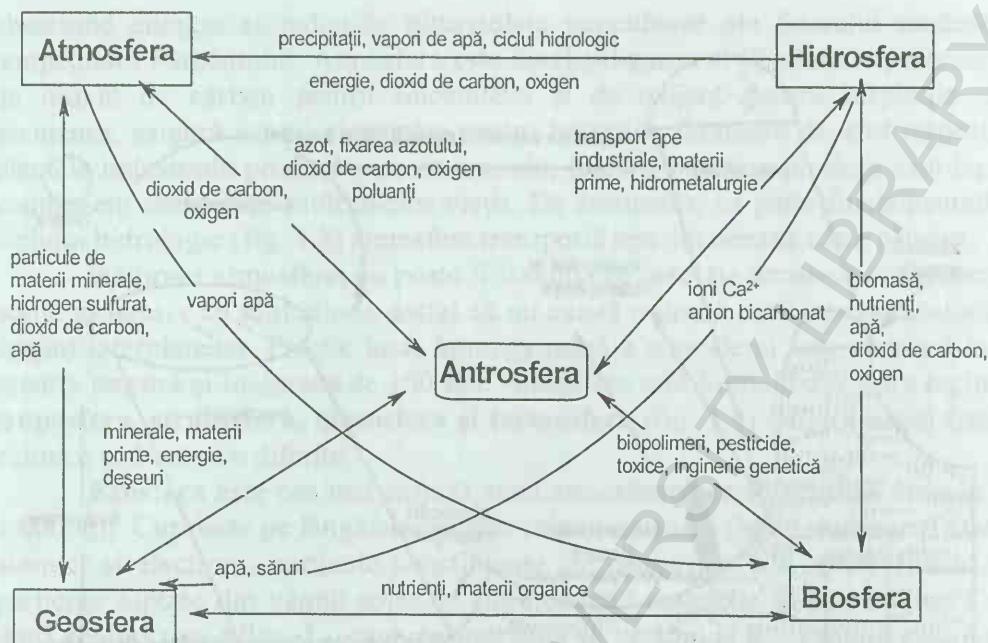


Fig. 1.2. Interrelațiile dintre aer, apă și mediul înconjurător, una cu cealaltă și cu sistemele vii, ca și ale acestora cu tehnologiile (antrosfera)

Peste 97% din apa Pământului este reprezentată de oceane, iar din rest o bună parte este prezentă sub formă de gheață. Din această cauză numai un procent mic din totalul apei de pe Pământ este implicat în procesele terestre, atmosferice și biologice. Excluzând apa mărilor, circulația apei în mediu (fig. 1.3) se produce datorită evaporării sale și atracției gravitaționale ceea ce implică un lanț de procese ce se produc în atmosferă (în nori), la suprafața solului și în subsol, respectiv în apele de suprafață în râuri, lacuri etc. Datorită energiei solare apa se evaporă. Vaporii din atmosferă au 83% origine oceanică și numai 17% provin de pe uscat. Apa evaporată se acumulează în nori după care prin procesul de condensare revine pe suprafața pământului sub formă de precipitații, în jur de 24%, sub formă de ploaie și ninsoare, respectiv cam 76% din ea apare ca precipitații deasupra oceanelor. În acest mod se realizează un transport net prin atmosferă de la ocean la uscat. Echilibrarea se realizează prin râuri care transportă apa înapoi la mare. Durata medie de staționare a apei în atmosferă este de 11 zile.

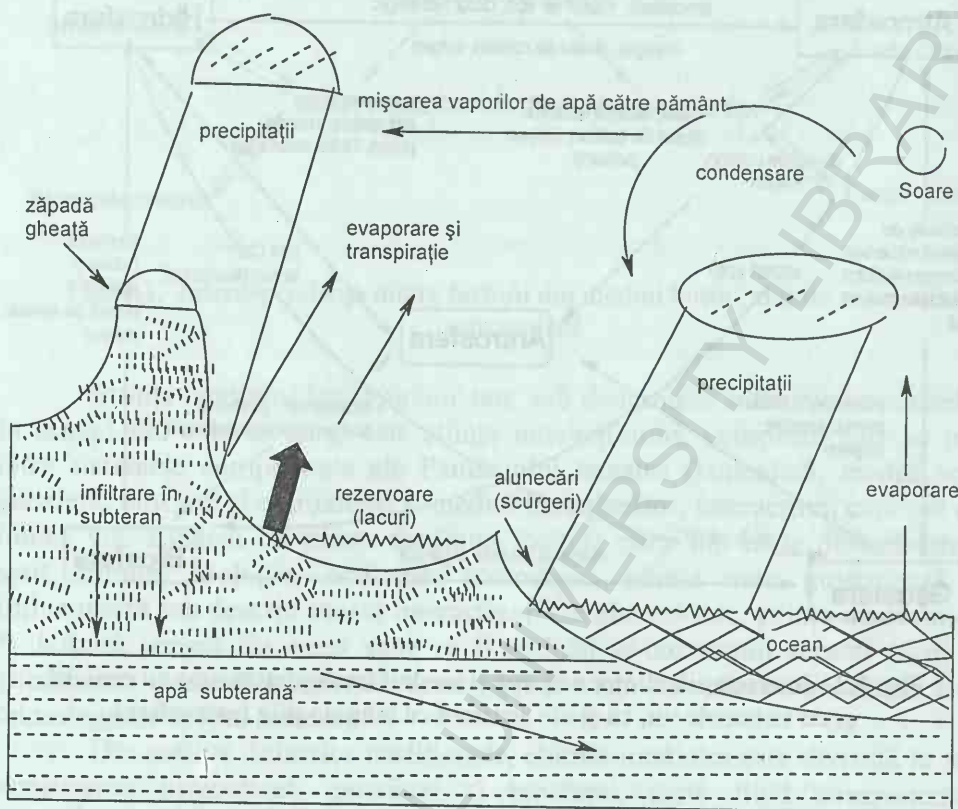


Fig. 1.3. Ciclul hidrologic (cantitățile de apă reprezintă mii de miliarde litri/zi)

Din magma lichidă aflată la adâncimi mari se degajă vapori de apă. Aceștia au un traseu ascensional spre zonele de la suprafața scoarței terestre unde temperaturile sunt mai scăzute și se produce condensarea lor. Vaporii dizolvă din sărurile minerale aflate în rocile traversate, determinând formarea apelor minerale.

Se apreciază că durata circuitului natural este de 9 zile pentru apa lichidă, de mii de ani pentru apa care devine gheață și de zeci de mii de ani pentru apa subterană.

În paralel cu circuitul natural al apei și asociat acestuia este circuitul artificial al apei, determinat de nevoile de apă ale societății umane. Acest circuit este complex și se realizează prin construcții hidrotehnice de captare a apei din râuri, lacuri sau din subteran, prin instalații de tratare și de epurare, de transport, de deversare a apelor tratate în râuri, lacuri, mări sau pătrundere în subteran.

1.1.2. Aerul și atmosfera

Atmosfera este pătura protectoare subțire de la suprafața Pământului care asigură viața și o protejează față de elementele ostile din afara spațiului terestru

absorbind energia și radiațiile ultraviolete periculoase ale Soarelui moderând temperatura Pământului. Atmosfera este învelișul gazos al Pământului, este sursa de dioxid de carbon pentru fotosinteză și de oxigen pentru respirație. De asemenea, asigură azotul elementar pentru bacteriile fixatoare de azot respectiv, plantele industriale producătoare de amoniu, folosite pentru a produce azot legat, component esențial al moleculelor vieții. De asemenea, ca parte fundamentală a ciclului hidrologic (fig. 1.3) atmosfera transportă apa din oceane către pământ.

Înălțimea atmosferei nu poate fi stabilită cu precizie deoarece densitatea ei scade progresiv cu altitudinea, astfel că nu există o limită netă între atmosferă și spațiul interplanetar. Practic însă, întreaga masă a atmosferei este cuprinsă între scoarța terestră și înălțimea de 100 km. Atmosfera este formată din patru regiuni: **troposfera, stratosfera, mezosfera și termosfera** (fig. 1.4) cu proprietăți fizice, chimice și dinamice diferite.

Exosfera este cea mai extinsă zonă atmosferică ce se situează dincolo de 1 000 km. Cuprinde pe lângă elementele cele mai ușoare (helium, hidrogen) nuclei atomici și electroni, particule constituite ale *centurilor van Allen*, fluxuri de particule captate din vântul solar de către câmpul magnetic al pământului. Cele două centuri van Allen, I – centura interioară cu protoni și E – centura exterioară cu electroni, înconjoară Pământul ca două inele (toruri), mai groase și la înălțimi mai mari la Ecuator (până la 36 000 km maximum) și care se subțiază, coborând până la dispariție spre poli. Apropierea acestor centuri spre Pământ în zona polilor generează fenomenul aurorelor polare.

În cazul atmosferei, trecerea de la un strat la altul este lină iar grosimea straturilor variază cu latitudinea, anotimpul și cu alți factori.

Chiar deasupra scoarței terestre se găsește **troposfera** până la o altitudine de 10-16 km. Troposfera este „mai groasă” la Ecuator ajungând până la 16 km și mai subțire la poli, unde se reduce la 7-8 km. Limita superioară a troposferei variază funcție de anotimp: la latitudinea României se situează la 9,7 km în martie și la 11 km în iulie. Această regiune a atmosferei terestre se încălzește foarte puțin datorită absorbției directe a radiațiilor luminoase ale Soarelui dar se încălzește mai mult indirect, prin absorbția radiației IR a Pământului. În troposferă există curenți de aer puternici atât pe orizontală cât și pe verticală provocând fenomenele meteorologice care asigură circuitul apei. Procesul este favorizat de prezența aerosolilor lichizi sau solizi, particule esențiale în formarea norilor de ploaie, deoarece constituie nuclee de condensare pentru vaporii de apă. Picăturile de apă marină, azvârlite în atmosferă la spargerea spumelor, se evaporă rapid lăsând în aer o suspensie de săruri, mai ales clorură de sodiu, care pot fi transportate de vânturi asupra uscatului. Pe de altă parte, ploile spală atmosfera nu numai de particulele suspendate ci și de anumite substanțe gazoase cum ar fi oxizii de sulf și de azot. În troposferă, temperatura descrește cu altitudinea atingând o valoare minimă la înălțimea de ~12 km. În această regiune, zonă de tranziție către stratul următor, numită tropopauză („*tropopause*”, de notat că sufixul „*pause*” este folosit pentru a menționa regiunile de temperaturi extreme

iar regiunile dintre ele sunt denumite cu sufixul „sferă”), temperatura este în jur de 215 K (-58°C).

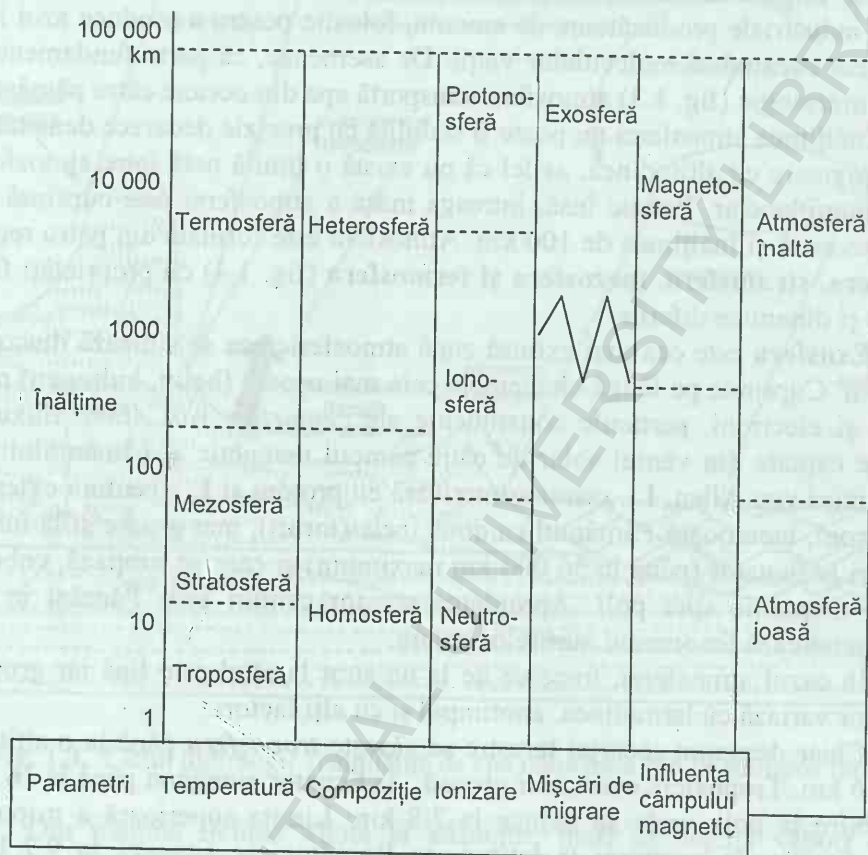


Fig. 1.4. Subîmpărțirea atmosferei după diferite mărimi cunoscute

Deasupra acestei altitudini, până în regiunea de 50 km, temperatura crește până la 275 K ($+2^{\circ}\text{C}$) după care începe să scadă. Înălțimea la care temperatura ajunge la maximum este tot o zonă de trecere spre stratul următor și se numește stratopauză („stratopause”). Regiunea dintre tropopauză și stratopauză este cunoscută ca stratosferă.

Stratosfera reprezintă o regiune a atmosferei caracterizată de obicei, prin absența curenților de aer, a norilor și, ca urmare, este mai puțin turbulentă decât troposfera. Datorită unei tendințe de stratificare pe orizontală, schimburile maselor de aer între troposferă și stratosferă se produc foarte încet. Din punct de vedere al chimiei mediului acest lucru este demn de atenție. Gazele poluante generate în troposferă își găsesc drum în stratosferă numai foarte încet. Zborurile transoceanice au loc încă în troposferă dar este posibil ca ele să ajungă și în apropierea tropopauzei, a stratului protector de ozon. Încălzirea stratosferei este

datorată absorbției directe a radiațiilor solare ultraviolete de către ozonul component al stratosferei. Ozonul începe să se formeze la altitudinea de 25 km prin transformarea unei părți din oxigen. Această pătură de ozon (*ozonosferă*) constituie stratul protector al Pământului deoarece oprește o parte din radiațiile solare ultraviolete ($\lambda < 320$ nm) care ar avea un efect distructiv asupra vieții pe pământ. În stratosferă, vaporii de apă se găsesc într-o proporție cu totul neînsemnată, iar dioxidul de carbon dispare la înălțimea de 20-30 km.

Mezosfera se întinde deasupra stratosferei până la înălțimea de aproximativ 85 km în ea consumându-se meteoriții. *Mezopauza* face trecerea spre *termosferă* (ionosferă). În mezosferă temperatura scade din nou cu altitudinea trecând printr-un minim, 365 K (-92°C) la 85 km („*mezopauză*”). Termosfera reprezintă ultimul strat al atmosferei și se caracterizează prin creșterea accentuată a temperaturii din cauza degajărilor de căldură rezultate în urma unor procese de ionizare. Se consideră că termosfera conține o plasmă de electroni și ioni printre care au fost identificați: NO^+ , NO_2^+ , O_2^+ , O^+ , N_2^+ , H, He, NO_2^- , NO_3^- .

Ionosfera reprezintă ultimul strat al atmosferei și se caracterizează prin creșterea accentuată a temperaturii datorită degajărilor de căldură cauzate de procese de ionizare. La înălțimi de peste 1 000 km, compoziția aerului înregistrează diferențe mari comparativ cu zonele din apropierea scoarței terestre. Astfel, oxigenul atomic, particulă predominantă la începutul termosferei este înlocuit la înălțimi mai mari cu heliu și în cele din urmă cu hidrogen atomic. Ionizarea atomilor și moleculelor în ionosferă se datorează razelor X și UV emise de Soare.

Prin contrast cu modificările de temperatură ce se produc în atmosferă, presiunea atmosferică descrește aproape regulat cu creșterea altitudinii. Presiunea scade mult mai rapid la altitudine joasă decât la înălțime mare. Explicația pentru această caracteristică a atmosferei o constituie compresibilitatea acesteia. Ca urmare, presiunea scade de la o valoare medie de 760 mm Hg la nivelul mării la valoarea $2,3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg la 100 km și la numai $1,0 \cdot 10^{-6}$ mm Hg la 200 km.

1.1.3. Pământul

Geosfera constă din masa solidă a Pământului inclusiv solul care este suportul „ce asigură viața” în regnul vegetal. Miezul interior al geosferei sau nucleul pământului bogat în fier, este acoperit de o întreagă serie de alte miezuri, mantale finalizate prin scoarța terestră foarte subțire (5-40 km) prin comparație cu diametrul Pământului. În marea majoritate scoarța pământului este formată din roci (mase solide de minerale pure sau agregate de două sau mai multe minerale). Pentru scoarța terestră procente de masă ale elementelor poartă numele de Clark (1% masă = 1 clark).

Sfera de fier cu raza de 3470 km din centrul pământului constituie **nucleul**. În interiorul acestuia se află **nucleul interior** (fier solid), o sferă *solidă* cu raza de 1 270 km, cu temperatura de $6\,600 \pm 1\,000$ K la o presiune de 3,3 Mbari. Nucleul exterior (fier lichid) are o grosime de 2 200 km, temperatura 3 800 K, la o

presiune de 1,6 Mbari. Mantaua terestră înconjoară nucleul și are o grosime de aproximativ 2 900 km (1 900 km mantaua inferioară, 600 km zona de tranziție, 400 km grosime mantaua superioară). Mantaua este ceva mai groasă sub continente și mai subțire sub oceane. Limita ei superioară se situează în jur de 10 km sub fundul oceanelor respectiv la 60 km de la suprafața continentelor.

Mantaua este formată în cea mai mare parte din silicați de magneziu și de fier și se află în stare topită. Mantaua superioară este sursa materiei topite din *erupțiile vulcanice*.

Scoarța pământului este o crustă solidă care are o grosime medie de 40 km, mai subțire sub oceane și mări, mai groasă în zona uscatului. Dacă în mantaua terestră predomină silicații de magneziu, în scoarța terestră sunt prezente o multitudine de elemente.

- **Bazalturile pirogenetice** ce conțin în principal O, Si, Al, Fe, Ca, Mg.
- **Graniturile pirogenetice** ce conțin pe lângă elementele precedente și elemente alcaline, mai ales Na și K.
- **Rocile sedimentare** ce conțin în plus față de granituri carbonați, adică elementul carbon.

Principalele grupe de minerale proprii scoarței terestre sunt silicații, oxizii, carbonații, sulfurile, sulfatii, clorurile și chiar elemente native (cupru, sulf). Dintre acestea cei mai abundenți sunt silicații (cuarț, SiO_2) sau din grupa mineralelor secundare ortosilicații de *tip ortoclas* (KAlSi_3O_8). Un număr de substanțe minerale sunt gaze la temperatura magmatică a vulcanilor și sunt antrenate de către gazele erupțiilor vulcanice. Deoarece aceste substanțe condensează în apropierea craterului se numesc *sublimate*, ca de exemplu sulful, unii oxizi, în special cei de fier.

Cea mai importantă parte a geosferei pentru viața pe Pământ este solul format în timp prin acțiunea de dezintegrare a agenților fizici, geochimici, a proceselor biologice asupra rocilor. Solul este format dintr-o succesiune de straturi numite orizonturi. Rocile „de origine” suferă procese de degradare sub acțiunea vântului, ploii, gerului, schimbărilor rapide de temperatură și sunt transformate în fragmente mici. Produsul rezultat este supus în continuare unor procese de alterare datorate organismelor vegetale și animale. Când materia organică este încorporată astfel în interiorul învelișului alterat, începe formarea solurilor. Solul este format din particule de forme și dimensiuni variabile (faza solidă a solului) numite grunji sau granule. Spațiile rămase libere între granulele de sol formează porii solului. Volumul total al porilor constituie porozitatea. Cele două componente caracteristice, granulometria și porozitatea, influențează marea majoritate a proprietăților fizice, chimice și biologice ale solului.

Analizând raportul dintre cei patru constituenți de bază ai oricărui sol aceștia reprezintă: 25% apă, 25% aer, 45% substanțe minerale, 5% substanțe organice. Acești componenți nu sunt prezenți ca și componente separate ci se

întrepătrund, se influențează reciproc, asigurând mediul natural de creștere și dezvoltare a plantelor. În sol se rețin și se acumulează ca într-un rezervor elementele nutritive (mai ales sub formă de humus) care sunt apoi puse treptat la dispoziția plantelor. Având o compoziție chimică complexă și o structură poroasă, solul poate fi străbătut ușor de rădăcinile plantelor, reține în el apa și aerul, componente necesare desfășurării proceselor biochimice: asimilație-dezasimilație, sinteză-descompunere, înmagazinare și eliberare de energie.

1.1.4. Viața

Toate entitățile aparținând lumii vii de pe Pământ alcătuiesc **biosfera**. Organismele vii și aspectele care se referă direct la influența mediului înconjurător asupra acestora alcătuiesc **mediul biotic** iar celelalte porțiuni ale mediului sunt **abiotice** (mediul anorganic plus clima etc.). **Biologia** este știința vieții în timp ce **biochimia** studiază reacțiile chimice complexe ce se produc în organismele vii.

Efectul poluanților și al chimicalelor potențial periculoase, asupra organismelor vii reprezintă părți importante ale **chimiei mediului**. Din păcate majoritatea acestora au implicații profunde asupra căilor metabolice proprii speciilor din mediu. Studiul acestor fenomene constituie baza **biochimiei mediului**.

Când toxicele precursorilor metabolici (protoxice) pătrund în organismele vii ele pot suferi o serie de transformări prin care ele fie că sunt transformate în produși mai toxici, fie sunt transformate în produși nepericuloși (detoxifiere). Pentru a le sublinia importanța a fost introdus termenul de **compuși xenobiotici** pentru acei compuși care în mod normal sunt corpuri străine pentru organismele vii sub aspect chimic, și care prin transformare conduc la produși ce pot fi eliminați din organism. O importanță specială o are metabolismul xenobiotic intermediar care constă în formarea unor specii chimice de tranziție diferite atât de cele ingerate cât și de cele eliminate. Aceste specii pot avea efecte toxice semnificative. În general, compușii xenobiotici imită pe cei care în mod normal constituie în organisme substratul endogen pentru procesele enzimatice. De exemplu, enzima *monooxigenază*, a cărei coenzimă este o flavină, acționează asupra cisteaminei endogene pe care o transformă în cistamină. În același timp ea oxidează azotul xenobiotic și compușii cu sulf.

Sunt posibile și transformări neenzimatice ale compușilor xenobiotici.

Transformările din organism ale majorității xenobioticelor pot fi clasificate în două tipuri: *reacții de tip Faza I* și *reacții de tip Faza II*.

Reacția de tip Faza I introduce grupări funcționale reactive, polare în moleculele lipofile ale toxicelor. În formele nemodificate, aceste toxice tind să treacă prin membranele celulare lipidice, de obicei, legate sub formă de lipoproteine. Sub această formă legată, toxicele sunt transportate în organism. Prin introducerea grupărilor polare, reactive, produsul *reacției de tip Faza I* devine mult mai solubil în apă decât specia xenobiotică părinte și, mult mai

important, posedă o „ancoră chimică” de care materialul substrat din corp se poate lega și astfel toxicul poate fi eliminat din organism. Legarea la un astfel de substrat este *reacția de tip Faza II*. În urma reacției se formează un „produs de conjugare” care este apoi excretat din organism.

1.1.5. Antrosfera și tehnologia

Noțiunea „tehnologie” include toate căile prin care umanitatea își produce cele necesare folosind materiale și energie. Dacă știința este preocupată de descoperirea, explicarea și dezvoltarea teoriilor aparținând interrelațiilor fenomenelor naturale ce privesc energia, materia, timpul și spațiul, bazate pe cunoștințele fundamentale ale științei, ingineria elaborează planuri și mijloace care să asigure realizarea practică a obiectivelor.

Este esențial ca la studierea chimiei mediului să se aibă în considerare tehnologiile, ingineria și activitățile industriale datorită influenței enorme a acestora asupra mediului. Omenirea folosește diversele tehnologii pentru a-și asigura hrana, îmbrăcămintea, adăpostul și bunurile necesare vieții.

Prin activitatea sa continuă, având drept scop îmbunătățirea condițiilor sale de viață, omul realizează poluarea artificială a mediului înconjurător. Sursele antropice de contaminare ale solului, pânzei freatice ca și râurilor, atmosferei sunt:

- *surse primare*, de exemplu fertilizarea solului în agricultură, emisiile uzinale de gaze, emisiile auto;
- *surse secundare*, prin care agentul poluant ajunge în pământ, apă ca urmare a unei activități desfășurate în vecinătate.

Sursele poluante sunt reprezentate de principalele domenii ale activității umane: industria, agricultura, transporturile. Intervenția omului asupra mediului înconjurător constă în principal în următoarele:

- Introduce în aer, apă, sol produse rezultate în urma activității umane, ca de exemplu **deșeurile** alimentare sau de altă natură, ca diverse substanțe chimice, îngrășăminte chimice și naturale, substanțe generate prin arderi etc. De notat că nici îngrășămintele naturale nu pot fi folosite fără limite deoarece substanțele cu azot prezente în diferitele forme tipizate de îngrășăminte sunt transformate în final în nitriți și nitrați care pătrund în apele freatice și deci poluează sursele de apă potabilă.
- **Defrișarea pădurilor** în vederea asigurării de suprafețe tot mai mari pentru culturile agricole; prin aceasta este afectat habitatul unor animale, dezvoltarea unei anumite vegetații capabilă să absoarbă poluanții din atmosferă. De asemenea, se produc modificări ale

climei. Prin tăierea pădurilor în scopul amintit se înlocuiește de fapt un ecosistem deosebit de diversificat și din această cauză foarte stabil, cu un alt ecosistem, terenul agricol, ecosistem ce conține un număr redus de plante și animale, ecosistem foarte labil. Mai grav este faptul că se taie pădurile tropicale, cele mai importante atât din punct de vedere al convertirii dioxidului de carbon în oxigen cât și al reglării climatei.

- **Bararea râurilor, modificarea cursurilor de apă**, cu afectarea peștilor și a unor specii de animale terestre.
- **Mineritul** respectiv aducerea la suprafața Pământului a unor **minereuri** care după prelucrare lasă depozite imense de steril respectiv contaminează solul, apele și aerul de la suprafață cu elemente toxice ca Zn, Pb, Cd, cu substanțe radioactive. Dezvoltarea mineritului a condus odată cu realizarea de galerii la o serie de surpări, incizii în teren, la munți de steril. Totodată s-au înmulțit solurile afânate care au un cu totul alt regim de infiltrare al apei de ploaie decât cel natural.
- Transformarea energiei chimice (prin numeroase arderi) în căldură, cu **afectarea bilanțului termic al pământului**, însoțite de obicei cu emanații de gaze în aer.

Caracteristică poluării artificiale este interferența dintre efectele sale și fenomenele naturale cu consecințe asupra mediului înconjurător (de exemplu, ploile acide) respectiv degradarea calităților factorilor de mediu. Aceasta, în mod implicit afectează sănătatea oamenilor ca de exemplu, poluarea apelor cu unele produse chimice duce la distrugerea peștilor și deci la distrugerea unei surse de hrană pentru om. Pe de altă parte, sunt posibile intoxicații în caz de consum a peștilor ce au acumulat substanțe toxice chimice.

Deci, pe lângă circulația, repartiția și dispersia poluanților în mediu, se poate produce și o concentrare biologică a acestora. Astfel, de exemplu, de la cantități reduse de pesticide existente în aer, sol sau apă se poate ajunge la concentrații tot mai mari de la o treaptă la alta a lanțului trofic. Reamintim că lanțul trofic alimentar este un ansamblu de organisme care asigură transportul material într-un ciclu bio-geo-chimic. El are trei verigi: producătorii (plantele verzi), consumatorii ierbivori și carnivori, descompunătorii (microorganismele care asigură mineralizarea deșeurilor organice).

1.2. ECOLOGIA, ECOTOXICOLOGIA ȘI BIOSFERA

1.2.1. Biosfera

Noțiunea de biosferă definește partea din mediul înconjurător care cuprinde organismele și materialul biologic viu. Biosfera reprezintă învelișul

planetar ce delimitează regiunea de existență a materiei vii. De fapt, întreaga biosferă este conținută de către geosferă și hidrosferă într-un strat foarte subțire în care aceste sfere ale mediului se găsesc la interfața cu atmosfera. Mai există unele forme speciale de viață în adâncurile oceanelor, dar acestea sunt relativ închise neajungând la interfața cu atmosfera.

Biosfera este influențată puternic și la rândul său și ea influențează puternic celelalte părți ale mediului ambiant.

Cea mai importantă particularitate a atmosferei timpurii a Pământului a fost lipsa oxigenului liber. În condițiile unei activități vulcanice intense, proprii acestei perioade, oxigenul nu putea să se acumuleze în atmosferă din cauza cantității mari de gaze cu proprietăți reducătoare (hidrogen, metan, hidrogen sulfurat) și mai ales, datorită prezenței în apă a unor concentrații ridicate de ioni metalici în stare redusă (în special ioni Fe^{2+} , ceea ce a condus la formarea depozitelor de oxizi de fier). Totuși, pe fondul unor radiații ionizante intense și în condițiile temperaturilor înalte, peste 1170K, cauzate de descărcările electrice din atmosferă și de activitățile vulcanice, în atmosfera Pământului și în Oceanul Planetar s-au produs numeroase reacții chimice. În condiții anaerobe s-au produs prin procese abiotice de sinteză, din gaze simple, nenumărați compuși chimici inclusiv compuși organici de tipul hidrocarburilor, a unor aldehide și cetone, acizilor carboxilici, aminoacizilor. Ca rezultat al evoluției chimice a materiei, al circuitului compușilor organici s-au format compuși cu structuri tot mai complicate cauzate de lipsa proceselor de distincție a compușilor organici (biomasa) care generează dioxid de carbon și apă în absența oxigenului (acest proces se mai produce și astăzi constituind respirația anaerobă):

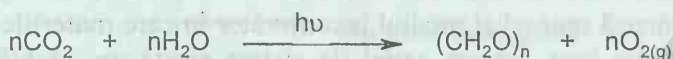


Sub acțiunea luminii UV, ca rezultat al ruperii legăturilor și a procesului de ionizare s-a produs descompunerea moleculelor în diferite fragmente (radicali liberi) ce au constituit materialul de bază pentru formarea altor compuși. În acest mod, energia radiației solare s-a acumulat treptat sub formă de substanță organică cu o structură tot mai complicată. Deoarece în mediu apos distrugerea substanțelor organice sub influența razelor „ultraviolete dure” este mai lentă, în ocean s-au acumulat cele mai rezistente dintre ele.

Concentrația chiar redusă, sub 1% a substanțelor organice în apele oceanului „primitiv” a fost suficientă pentru apariția și menținerea, în primele stadii de evoluție, a primelor forme de viață. La început, „viața” a luat din mediul ambiant totul de-a gata iar energia a fost obținută prin asimilarea substanței organice rezultată din sintezele abiotice ca în cazul organismelor heterotrofe, nefotosintetizatoare, de tipul bacteriilor. În urma procesului evolutiv, sub acțiunea radiației solare, factorul mutagen puternic a inițiat evoluția vieții pe Pământ, au apărut bacteriile autotrofe fotosintetizatoare ce au folosit energia luminii solare pentru a oxida, în apă, gazele solubile. Aceste bacterii au folosit în calitate de oxidanți dioxidul de carbon, azotul, anionii sulfat, azotat și alți compuși bogați în

energie. Ca donori de electroni au funcționat metanul, amoniacul, hidrogenul sulfurat și unele substanțe organice solubile în apă.

Odată cu apariția organismelor autotrofe fotosintetizatoare a devenit posibilă producerea și eliminarea oxigenului molecular în mediul înconjurător:



De menționat că, până la această etapă, oxigenul liber apărea în atmosferă doar pe baza descompunerii vaporilor de apă de către radiația ultravioletă.

Ca rezultat al activității acestor microorganisme fotosintetizatoare s-a produs restructurarea compoziției chimice a atmosferei Pământului. Pe măsură ce cianobacteriile sau algele albastru-verzii au început să absoarbă dioxid de carbon și să elimine oxigen în natură, acesta oxida treptat echivalenții reducători din apă și aer. S-a trecut astfel de la atmosfera anaerobă (reducătoare) la cea aerobă (oxidantă).

Procesul de oxidare al atmosferei a continuat aproape 2 miliarde de ani. Compușii solubili ai Fe^{2+} prezenți în compoziția mineralelor scoarței terestre au fost antrenați în procesele migraționale datorită aerării și eroziunii. De fapt, ionii Fe^{2+} au funcționat drept catalizatori ai proceselor de oxidare cu oxigen molecular a substanțelor cu proprietăți reducătoare.

Formarea atmosferei aerobe a Pământului a început atunci când toate rezervele de substanțe reducătoare conținute în apele Oceanului Planetar au fost oxidate iar viteza de pătrundere a oxigenului molecular în mediul înconjurător a depășit viteza de reducere a ionilor de fier sau a altor catalizatori metalici.

Apariția oxigenului molecular în atmosfera Pământului a fost factorul care a contribuit la dezvoltarea organismelor pluricelulare. Creșterea cantității de oxigen din atmosferă a condus la apariția stratului de ozon care protejează suprafața pământului de radiația solară. Acest lucru a condus la o nouă direcție în evoluția vieții. Viața a ieșit pe uscat, a apărut o vegetație bogată, au apărut animalele. Apariția vegetației a intensificat procesul de fotosinteză iar compoziția atmosferei a atins în timp un nivel staționar. În timp a apărut sistemul chimico-biologic autoregulator capabil să mențină condițiile favorabile de existență a vieții în mediul ambiant.

Apariția omului a avut o influență puternică asupra mediului înconjurător, în evoluția vieții pe Pământ. La început, omul a fost doar una din verigile lanțului ecologic preocupat doar de asigurarea existenței și perpetuarea speciei, luând din natură tot ce îi putea fi de folos. Pe măsura evoluției, omul a început să acționeze conștient asupra naturii în folosul său.

1.2.2. Ecologia

Ecologia este știința care studiază relațiile dintre organismele vii și condițiile fizice ale mediului înconjurător ca și pe cele ale unora cu celelalte.

Conform definiției acceptate astăzi, sistemele ecologice *sunt comunități de viețuitoare ce aparțin unor specii diferite având un teritoriu comun pe care îl ocupă (biotop) caracterizate prin dependență și influență reciprocă, atât între indivizi și între specii, cât și între acestea și mediul neviu.*

Un **ecosistem** constă deci dintr-un ansamblu (o comunitate) de organisme care interacționează mutual și mediul înconjurător în care materiile fac schimburi într-un mod ciclic larg. Într-un astfel de sistem există un „*echilibru*”, o *stare staționară* caracterizată prin constanța numărului indivizilor din fiecare specie. Orice modificare a mediului ambiant produce perturbarea acestei stări staționare tradusă prin schimbări treptate de adaptare (evoluția speciilor) sau catastrofe ecologice în cazul modificărilor ce au loc brusc. Un ecosistem are componente fizice, chimice și biologice alături de surse energetice și de căi de schimb ale energiei și materiei. Mediul în care un anumit organism trăiește se numește **habitat**. Locul (rolul) unui organism într-un habitat este numit „adăpostul” sau „refugiul” său.

Din motive practice, în mod convențional mediul înconjurător este clasificat în categorii, ca de exemplu: **mediul înconjurător terestru** ce privește pajiștile și pășunile, savanele, deșertul și diversele tipuri de păduri, **mediul înconjurător marin** ce privește apele sărate.

1.2.3. Ecotoxicologia

Ecotoxicologia reprezintă o combinație între ecologie și toxicologie ce studiază efectele substanțelor toxice asupra ecosistemelor. Efectele ecotoxice, așa cum se poate observa din figura 1.5, sunt altele la diferitele nivele de organizare ale sistemelor vii. Prima treaptă constă în introducerea unui toxic sau poluant în sistem. Acesta poate produce modificări biochimice la nivel molecular. Drept urmare se vor produce modificări fiziologice în țesuturi și organe. Acestea pot avea rezultate negative producând alterarea organismelor cu consecințe negative asupra unor populații. Un exemplu este cel care s-a produs în deceniul șase al secolului 20 când descreșterea populației de ulii a determinat creșterea numărului de rozătoare însoțită de distrugerea culturilor de cereale. În final, întregul ecosistem poate fi alterat semnificativ.

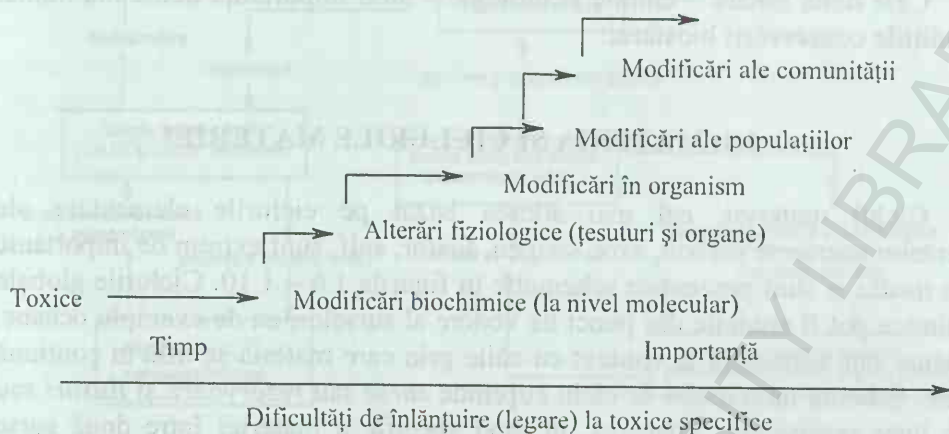


Fig. 1.5. Efectul toxicelor asupra diferitelor nivele de organizare ale sistemelor vii

În timp ce în mod curent toxicologia studiază efectul substanțelor toxice asupra indivizilor, ecotoxicologia se extinde asupra populațiilor. Deși substanțele toxice pot fi periculoase pentru un număr mare de indivizi, populația poate supraviețui. Lucrând cu populații, ecotoxicologia este mult mai complexă. În vederea reducerii riscurilor de multe ori se exagerează accentuarea protecției, a protejării compoziției speciilor și astfel se asigură și protecție proceselor din ecosistem.

1.3. ENERGIA ȘI CICLURILE ENERGIEI

Ciclurile biogeochimice și probabil toate celelalte procese de pe Pământ sunt conduse de către energia captată de la Soare. Soarele acționează ca radiator „un corp negru” cu temperatura la suprafață de 5 780 K. El transmite energia sa Pământului sub formă de radiații electromagnetice cu un flux energetic maxim la aproximativ 500 nm, în domeniul vizibil al spectrului. Fluxul solar la vârful atmosferei ce cade perpendicular pe 1 m² suprafață este de 1 340 W. Aproximativ o treime din energia solară ce cade pe pământ se reflectă în atmosferă și pe suprafața Globului Pământesc. Cealaltă parte este absorbită de atmosferă, mări și oceane ca și de uscat. S-a calculat că prin procesul de fotosinteză al plantelor și microorganismelor se transformă în energie chimică numai 0,03% din energia solară ce cade pe pământ. Pentru fotosinteză se cheltuiesc aproximativ 100 TW de radiație solară ceea ce nu schimbă fluctuațiile naturale de temperatură.

În contextul stabilității chimiei și conform legii conservării energiei, omenirea poate folosi pentru nevoile sale (hrană, întreținerea animalelor domestice, folosirea lemnului etc.) numai 100 TW din forța biosferei. Aceasta reprezintă un ordin mai mult decât nivelul actual și înseamnă limita biologică de consum.

Cele două hotare – chimic și biologic – au o importanță deosebită numai în condițiile conservării biosferei.

1.4. MATERIA ȘI CICLURILE MATERIEI

Ciclul materiei, cel mai adesea bazat pe ciclurile elementare ale elementelor nutriente carbon, azot, oxigen, fosfor, sulf, sunt extrem de importante pentru mediu și sunt prezentate schematic în figurile 1.6 – 1.10. Ciclurile globale geochimice pot fi studiate din punct de vedere al surselor, ca de exemplu oceane, sedimente sau atmosferă în context cu căile prin care materia se află în continuă mișcare. Schema unui astfel de ciclu cuprinde *surse* sau *rezervoare* și *fluxuri* sau *debite* între rezervoare. Mișcarea, în mod specific a materiei între două surse specifice poate fi reversibilă sau ireversibilă. Deși mișcarea materiei se produce chiar în absența vieții pe Pământ, această mișcare este influențată puternic de formele vieții, în special de către plante și microorganisme. Participarea organismelor la ciclurile biogeochimice care ilustrează circulația materiei, în particular a nutrienților vegetali și animal, se realizează în cadrul ecosistemelor. Ca parte a ciclului carbonului, dioxidul de carbon atmosferic este fixat ca biomasă. Ca parte a ciclului azotului, azotul atmosferic este fixat în materia organică. Reversul acestor procese este mineralizarea prin care elementele legate biologic sunt returnate sub formă minerală. În cele din urmă, ciclurile biogeochimice (endogene sau exogene în care elementele implicate își desfășoară o parte din ciclu în atmosferă – oxigen, azot, dioxid de carbon pentru ciclul carbonului) sunt susținute de către energia solară. Aceasta acționează ca un convertor final pentru a deplasa materialele esențiale necesare vieții printre ecosisteme.

1.4.1. Ciclul carbonului

Carbonul este cel mai important element pentru viață. Capacitatea sa de a se combina cu oxigenul furnizează energia necesară viețuitoarelor. Unul dintre principalii componenți ai ciclului carbonului este dioxidul de carbon atmosferic (fig. 1.6). O parte din acesta este solubilizat în apele de suprafață sau în apele subterane după transformare în anion bicarbonat. O cantitate importantă de carbon este prezentă în minerale, în special sub formă de carbonați de magneziu și de calciu. Fotosinteza fixează carbonul anorganic ca și carbonul biologic reprezentat [CH_2O], constituent al tuturor moleculelor materiei vii. O altă fracțiune a carbonului este fixată ca petrol și gaze naturale, cărbune și lignit. Numeroase procese industriale sunt aplicate pentru conversia hidrocarburilor în compuși xenobiotici ce conțin grupări funcționale diverse. Deși reprezintă o mică parte a carbonului din mediu, acești compuși sunt deosebit de importanți din cauza efectelor chimice toxice.

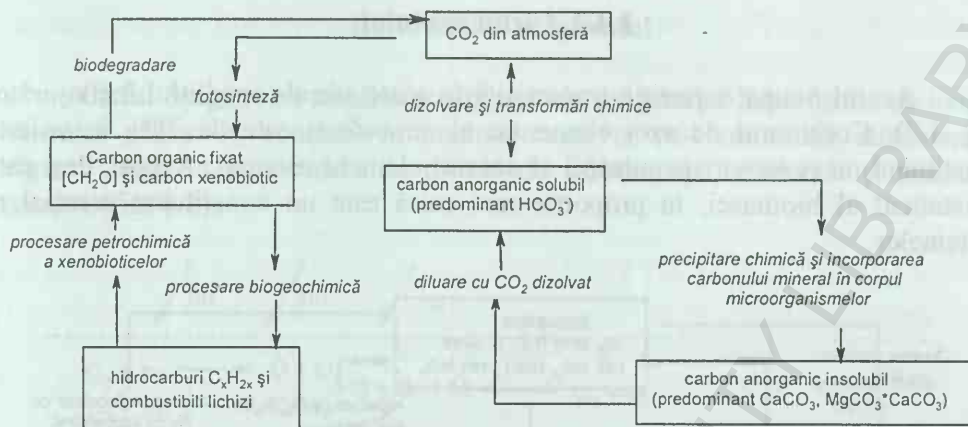


Fig. 1.6. Ciclul carbonului

Un aspect deosebit de important al ciclului carbonului îl constituie faptul că sub acțiunea energiei solare carbonul este transferat sistemelor biologice și în final către geosferă și atmosferă. Carbonul organic sau „carbonul biologic” [CH₂O] este conținut în molecule bogate energetic care pot reacționa biochimic cu oxigenul molecular regenerând dioxidul de carbon și eliberând energie. Acest proces se produce într-un organism prin procesul respirației aerobe:



sau se poate produce în procesele de ardere ale cărbunilor fosili sau combustibililor.

Microorganismele sunt implicate puternic în ciclul carbonului fiind mediatorii unor reacții biochimice cruciale. Algele fotosintetizante sunt agenții principali de fixare a carbonului în apă; deoarece ele consumă dioxidul de carbon pentru a produce biomasă, pH-ul apei crește determinând posibilitatea de precipitare a carbonatului de calciu și a celui dublu de calciu și magneziu. Carbonul organic fixat de către microorganisme este transportat prin procesele biogeochimice în combustibili fosili, țiței, cărbune și lignit. Tot microorganismele sunt cele care degradează carbonul organic din biomasă, din petrol și din surse xenobiotice, carbon care astfel se va reîntoarce în final în atmosferă ca dioxid de carbon. Microorganismele degradează și hidrocarburile din lubrefianții bruți sau hidrocarburile de sinteză. Acesta este un mecanism important pentru eliminarea hidrocarburilor poluante și care pot ajunge accidental în sol sau în apă. Biodegradarea este, de asemenea, aplicată pentru îndepărtarea compușilor cu carbon din deșeurile periculoase.

1.4.2. Ciclul azotului

Azotul ocupă o poziție importantă în toate sferele mediului înconjurător (fig. 1.7). Conținutul de azot elementar al atmosferei este de 78% în volum, constituind un rezervor inepuizabil al acestui element esențial. Azotul, deși este constituent al biomasei, în proporție mai mică este un constituent esențial al proteinelor.

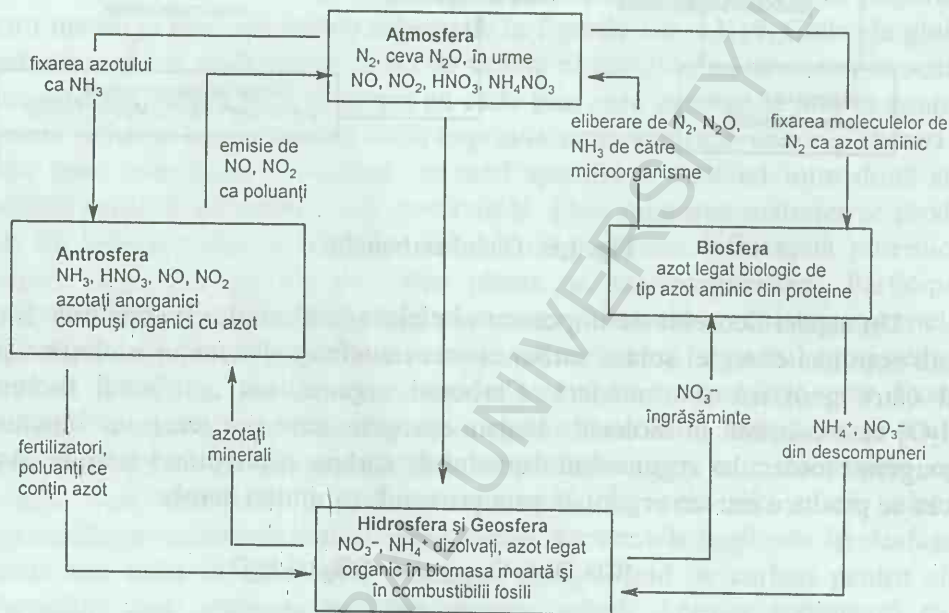


Fig. 1.7. Ciclul azotului

Deoarece moleculele de azot sunt foarte stabile scindarea lor pentru a fi încorporate ca substanțe anorganice sau organice este treapta limitativă din ciclul azotului. Pentru scindare se consumă cantități mari de energie, ca de exemplu cea eliberată în cursul descărcărilor electrice din atmosferă când se produc oxizi de azot. Azotul elementar este, de asemenea, încorporat în anumite legături chimice sau **fixat** prin procese biochimice mediate de către microorganisme. În condiții de temperaturi și presiuni ridicate se pot fixa cantități mari de azot atmosferic, un exemplu fiind sinteza industrială a amoniacului:



Fixarea de azot și N_2O gazoși sub acțiunea microorganismelor și eliberarea acestora în atmosferă completează ciclul azotului prin procesul denumit **denitrificare**.

Oxizii de azot joacă un rol important și în reacțiile la care participă ozonul contribuind la stabilirea concentrației de echilibru a acestuia atât în troposferă cât și în ozonosferă.

1.4.3. Ciclul oxigenului

Ciclul oxigenului implică schimbări ale oxigenului între forme de oxigen elementar gazos O_2 conținut în imensul rezervor ce-l constituie atmosfera și oxigenul legat în moleculele de dioxid de carbon, apă, minerale și substanțe organice (fig. 1.8).

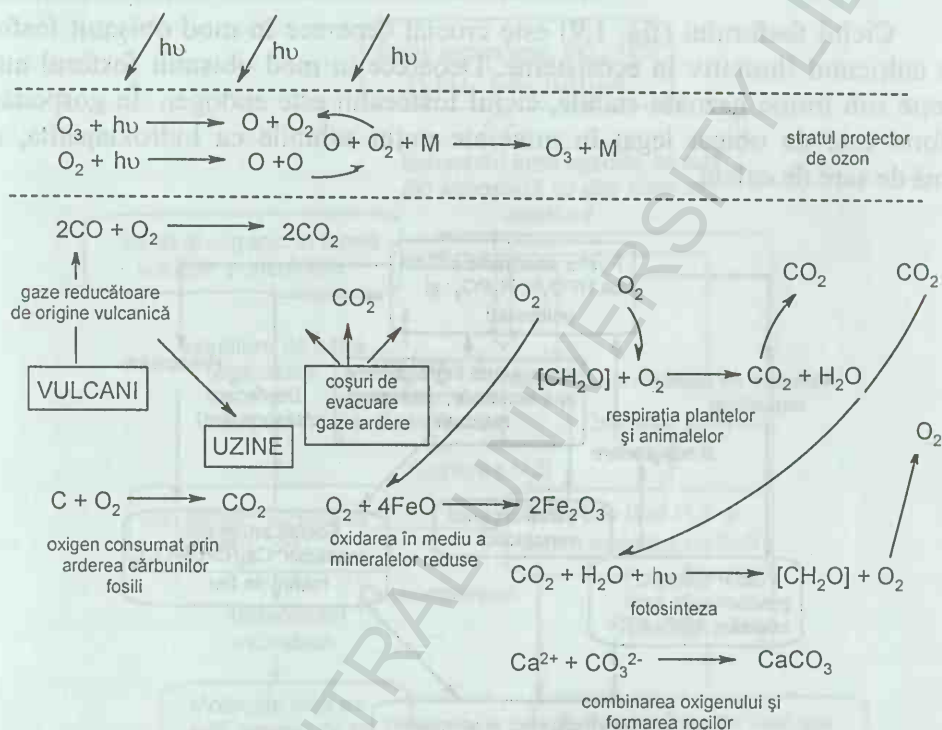
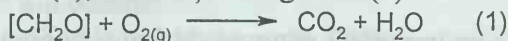


Fig. 1.8. Schimburile de oxigen în cadrul atmosferei, geosferei, hidrosferei și biosferei

Ciclul oxigenului este legat puternic de ciclurile celorlalte elemente în special de cel al carbonului. Oxigenul elementar se poate lega în diferiți compuși prin reacții producătoare de energie numite arderi. Acestea pot fi arderi propriu zise, respectiv pot fi arderi biochimice realizate în organisme. Oxigenul este un element reactiv, care poate oxida ușor alte elemente, ca de exemplu carbonul în procesul de respirație aerobă (1), carbonul și hidrogenul în procesul de combustie al combustibililor fosili (2), substanțe anorganice (3):



Un aspect important din ciclul oxigenului îl reprezintă ozonul din stratosferă. Acesta, prezent în strat subțire la înălțimea de 10 km a atmosferei,

filtrează radiațiile UV din domeniul 220-330 nm protejând astfel viața pe pământ de efectele periculoase ale acestor radiații.

Ciclul oxigenului este completat prin reîntoarcerea oxigenului elementar, O_2 în atmosferă.

1.4.4. Ciclul fosforului

Ciclul fosforului (fig. 1.9) este crucial deoarece în mod obișnuit fosforul este nutrientul limitativ în ecosisteme. Deoarece în mod obișnuit fosforul nu se găsește sub forme gazoase stabile, ciclul fosforului este endogen. În gospodărie, fosforul este de obicei legat în minerale puțin solubile ca hidroxiapatita, sub formă de sare de calciu.

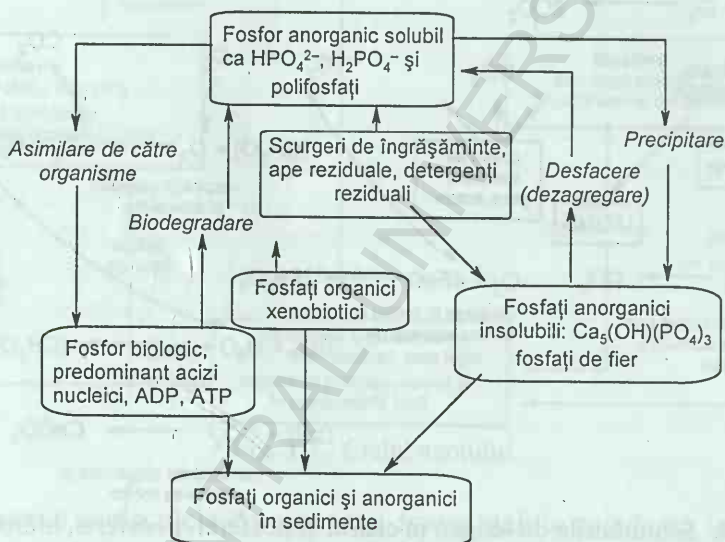


Fig. 1.9. Ciclul fosforului

Depozitarea hidroxiapatitei constituie rezervorul principal al fosfaților din mediu. Din minerale solubile de fosfați ca și din îngrășăminte, fosforul este preluat de către plante și încorporat în acizii nucleici care constituie materialul genetic al organismelor. Mineralizarea biomasei prin descompuneri microbiene restituie fosforul sub formă de soluții de săruri din care poate fi precipitat ca materie minerală.

Antrosfera este un important rezervor de fosfor în mediu.

În urma dezvoltării chimiei de sinteză fosforul a devenit constituent al unor compuși extrem de toxici cum ar fi insecticidele organofosforice, substanțele de luptă organofosforice (*nerve gases*).

1.4.5. Ciclul sulfului

Ciclul sulfului, prezentat în figura 1.10, este relativ complex prin faptul că în acest ciclu sunt incluse o serie de specii gazoase, minerale puțin solubile și soluțiile câtorva specii de compuși. Ciclul sulfului este legat cu ciclul oxigenului, sulfurul combinându-se cu acesta pentru a forma dioxid de sulf gazos, poluant atmosferic respectiv ionul de sulfat solubil (SO_4^{2-}).

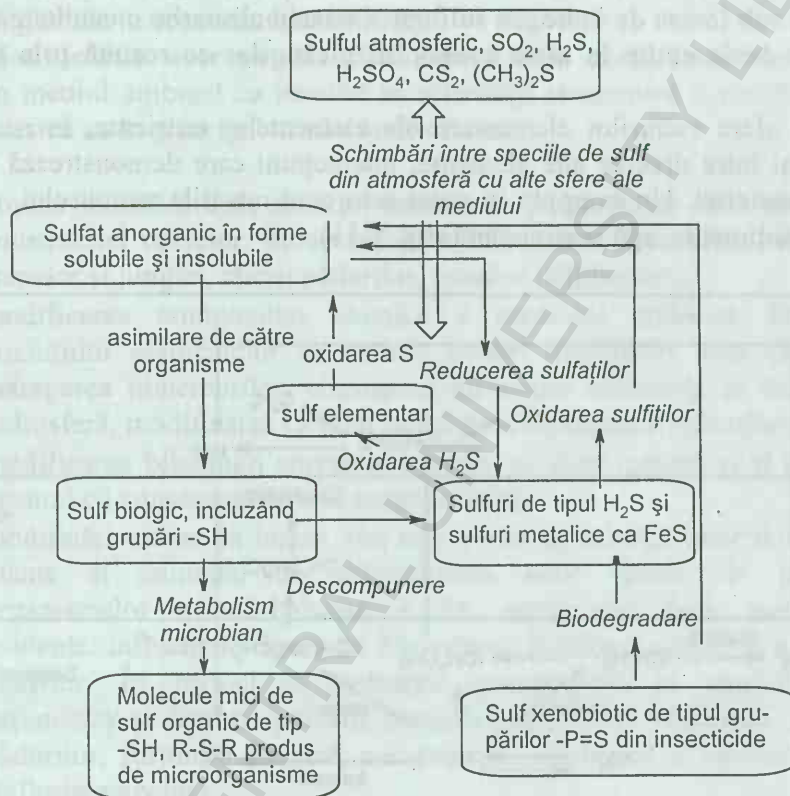


Fig. 1.10. Ciclul sulfului

Printre speciile importante implicate în ciclul sulfului amintim:

- hidrogenul sulfurat gazos;
- dimetil sulfura $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ eliberată în atmosferă în urma proceselor biologice din oceane;
- sulfurile minerale, ca de exemplu, PbS ;
- acidul sulfuric, H_2SO_4 ;
- sulfurul legat organic în proteinele cu sulf.

Caracteristic ciclului sulfului este prezența în atmosferă a celor doi poluanți proprii ciclului, dioxidul de sulf gazos și acidul sulfuric. Deși se găsește

în atmosferă într-o cantitate de aproape 200 000 de ori mai mică decât dioxidul de carbon, dioxidul de sulf este unul dintre cei mai periculoși poluanți atmosferici. Sursele antropogene le egalează pe cele naturale.

Dioxidul de sulf apare în aer în urma arderii combustibililor fosili ce conțin sulf. Marele pericol al SO_2 în atmosferă se datorează tendinței sale de oxidare și de formare apoi în urma reacției cu apa a acidului sulfuric responsabil de ploile acide, poluanți majori ai atmosferei. În mod natural, sulful este emis în atmosferă sub formă de hidrogen sulfurat. Oceanul absoarbe o cantitate de sulfați mai mare decât emite în urma evaporării picăturilor ce rezultă prin spargerea spumei.

În afara ciclurilor elementare ale elementelor nutritive, în natură apar interacțiuni între diverse alte elemente, interacțiuni care demonstrează mișcarea ciclică a materiei. Un exemplu în acest sens sunt reacțiile mercurului, reacții ce au loc în sedimente, apă și atmosferă (fig. 1.11).

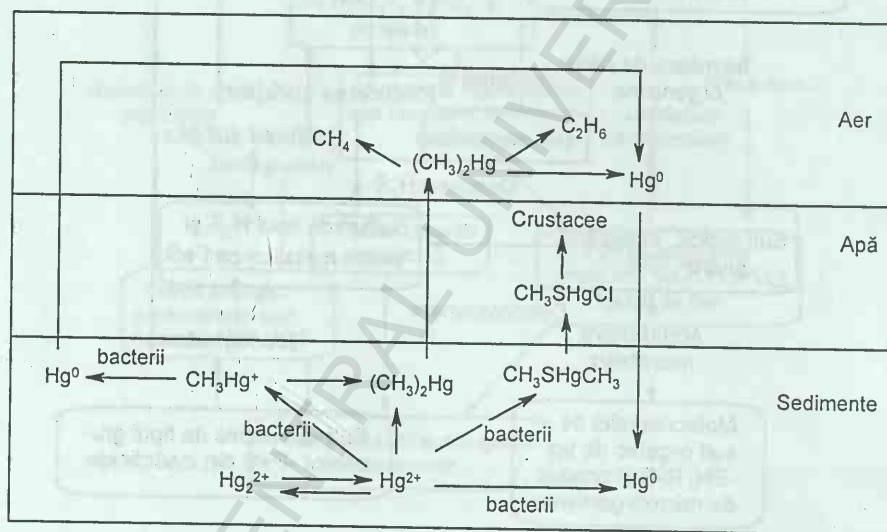


Fig. 1.11. Transformările mercurului în sedimente, apă și atmosferă

1.5. IMPACTUL UMAN ȘI POLUAREA

Creșterea populației este corelată cu cerințele majorității pentru un standard de viață mai ridicat, ceea ce implicit produce o masivă poluare la scara întregului Glob Pământesc. La mijlocul secolului al XX-lea influența omului asupra mediului ambiant a depășit posibilitățile de adaptare ale biosferei. Ca rezultat, în multe regiuni s-au încălcat echilibrele ecologice, au apărut greutăți în asigurarea cu hrană și alimentarea cu apă a populației, a crescut numărul de oameni afectați de diferite alergii, boli infecțioase și cancer.

Primejdia impactului antropogen asupra mediului ambiant se datorează și faptului că răspunsul biosferei nu apare spontan ci după o perioadă de timp, mai lungă sau mai scurtă, dependentă de caracterul impactului. Dacă perioada este mai scurtă există posibilitatea de a regla scara interacțiunilor evitându-se schimbări ireversibile în mediul ambiant. Dacă însă transformările în ecosistem se produc într-un interval de timp mai îndelungat răspunsul apărând mult mai târziu, în ecosistem se pot produce schimbări ireversibile concomitent cu schimbări globale în ecosistemele naturale.

Modificările antropogene din natură sunt acele transformări ce se produc în mediul ambiant ca rezultat al activității economice a omului (vezi și 1.1.5). Acestea au în principal următoarele efecte:

- produc modificări ale scoarței terestre în proporție de 10% ca urmare a construcției orașelor, întreprinderilor industriale, drumurilor, deșțelenirii stepelor și junglei, tăierii pădurilor, asanării bălților etc.;
- modificarea compoziției chimice a mediului ambiant, influențarea circuitului elementelor în natură; aceste modificări sunt produse de extragerea minereurilor, eliminarea diferitelor substanțe în atmosferă și hidrosferă, modificarea ciclului umidității, chimizarea agriculturii etc.;
- modificarea bilanțului energetic (termic) al unor regiuni și al planetei în general cu consecințe directe asupra climei;
- modificări induse în lumea vie; este vorba de selecția unor noi specii de plante și animale, de exterminarea unor specii, de permutarea organismelor în noi habitate. Astăzi, aceste modificări sunt tot mai evidente, influențate direct de dezvoltarea biotehnologiilor și a ingineriei genetice. În paralel cu poluarea antropogenă, în mediul ambiant acționează și factorii poluării naturale: activitatea vulcanică, incendiile pădurilor, furtunile de praf, autopoluarea biologică a bazinelor de apă (înflorirea apelor).

Prin **poluarea mediului** se înțelege pătrunderea în mediul ambiant a substanțelor solide, lichide sau gazoase, a microorganismelor sau energiei (termică, electrică, magnetică, sonoră) în cantități care provoacă schimbarea compoziției și a calității componentelor naturali și exercită o acțiune nedorită asupra omului, florei și faunei.

Poluant este orice substanță prezentă în concentrație mai mare decât cea „naturală”, ca rezultat al activității umane și care are un efect negativ asupra mediului său sau asupra unui parametru al acestui mediu. **Contaminanții**, care nu sunt clasificați drept poluanți, afară de cazul în care și ei au efecte negative, produc devieri, abateri de la compoziția normală a unui mediu.

Tabelul 1.1

Surse de poluare și poluanți specifici

Ramura industrială poluantă		Poluanți
Termocentrale, transport auto	AER	CO ₂ , SO ₂ , NO, NO ₂ , hidrocarburi
Metalurgie, extracția minereurilor		particule metalice
Chimică, frigorifică		compuși halogenați
SOL		
Gospodărie orășenească, comunală		deșeuri
Stații orășenești de epurare		nămol activ
Întreprinderi de celuloză și hârtie		celuloză, hârtie
Metalurgică, chimică		metale
Centrale atomoelectrice, militară		radionuclizi
APĂ		
Energetică (centrale atomoelectrice, termo- și hidrocentrale)		termică
Centrale atomoelectrice, militare		substanțe radioactive
Chimică		săruri minerale, pesticide, coloranți, fenoli
Extracția petrolului, petrochimia		produse petroliere
Agricultură		pesticide, săruri minerale
Gospodăria comunală		particule în suspensie, substanțe biogene și solubile

Tabelul 1.2.

Principalii poluanți atmosferici din surse naturale și antropogene

Compusul	Surse naturale	Surse antropogene
<i>Gaze ce conțin carbon</i>		
Oxid de carbon (CO)	Oxidarea metanului din natură; Oxidarea hidrocarburilor C ₅ -C ₁₀ din natură; oceane; incendii ale pădurilor	Oxidarea industrială a hidrocarburilor; arderea dirijată a lemnului, petrolului, gazului și cărbunelui
Dioxid de carbon (CO ₂)		

Orice poluant provine dintr-o **sursă** (tabelele 1.1 și 1.2). Sursa are o importanță deosebită, înlăturarea ei eliminând poluantul. Orice poluant acționează asupra unui **receptor**. Oricine sau orice este afectat de către un poluant este un receptor (ochii umani care devin usturători sub acțiunea oxidanților din atmosferă sunt receptori). Eventual, dacă poluantul are o stabilitate mare în timp poate fi depozitat într-o așa numită derivație de șunt (*sink*). Pereții de calcar pot constitui

un șunt pentru acidul sulfuric atmosferic el fixându-se de aceștia ca sulfat prin reacție chimică:



În figura 1.12 sunt reprezentate schematic interconexiunile dintre contaminanții eliberați în antroposferă și diferite segmente ale mediului înconjurător ca și căile urmate de poluarea chimică (*chemical fate and transport* sau *environmental fate and transport*).

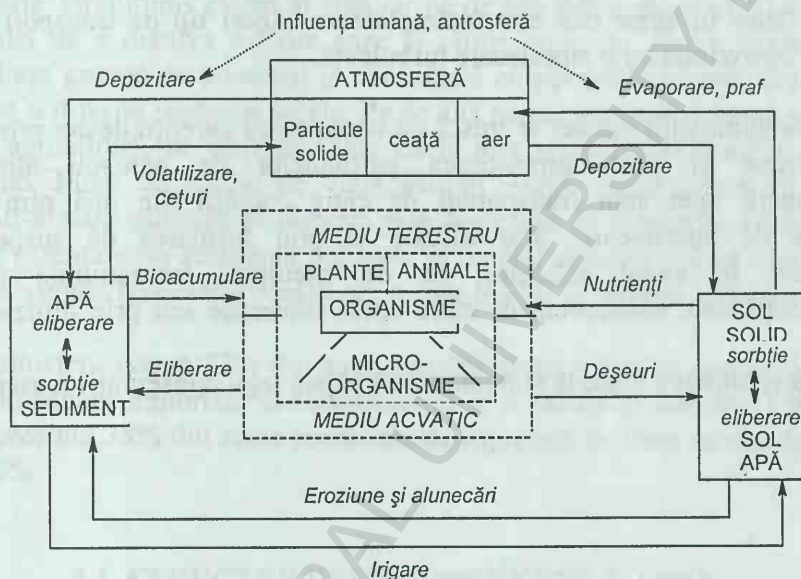


Fig. 1.12. Interconexiuni ale contaminanților eliberați din antroposferă cu segmente diferite ale altor sfere ale mediului ambiant

Odată eliberați în atmosferă, poluanții se deplasează și pătrund în aer, în pământ (sol), apă, în cele de suprafață ca și în cele de adâncime, în sedimente și în plante și animale (*biota*). Locul spre care se deplasează și modul în care pătrund este determinat atât de proprietățile lor cât și de condițiile mediului în care ele pătrund. Ca regulă generală, „soarta” și transportul contaminanților sunt controlate de către transportul lor fizic și de reactivitatea lor. Aceasta din urmă include reacțiile chimice și biochimice respectiv interacțiunile fizice cu alte faze. Cele trei compartimente de mediu majore sunt:

- atmosfera;
- apele de suprafață;
- suprafața terestră și subterestră (*subsurface*) incluzând solul, stratul mineral și apele subterane.

Deși există numeroase procese fizice de transport dependent de mediul în care se găsesc contaminanții, ele pot fi împărțite în două mari categorii:

- transport datorită mișcării maselor de lichide (*advecție*) care pur și simplu poartă poluanții cu ele (transportul vertical al aerului sau apei este numit *convecție*);
- transportul speciilor chimice este un transport difuziv datorat tendinței naturale a moleculelor de a se mișca din regiunile de concentrație mai ridicată spre regiunile cu concentrație mai scăzută. Mișcarea moleculelor în acest caz este întâmplătoare. Acest tip de transport poate fi aproximat cu o amestecare turbulentă.

Contaminanții din aer se mișcă cu vântul și cu curenții de aer prin procese de difuziune și prin împrăștierea particulelor de aerosoli atmosferici. Contaminanții apei sunt transportați de către curenții din apă prin procese turbulente de amestecare, prin difuzie și prin formarea de suspensii ale particulelor. În cazul solidelor, ca de exemplu, formațiunile minerale, contaminanții sunt transportați de către apele subterane sau prin difuzie în fază gazoasă.

Ca și întreaga materie și poluanții se supun legii conservării masei.

Capitolul 2

FUNDAMENTE DE CHIMIE A HIDROSFEREI (MEDIUL ACVATIC)

Hidrosfera constituie un rezervor natural al majorității substanțelor poluante care ajung nemijlocit în atmosferă sau în litosferă. Aceasta se datorează pe de o parte, circuitului global al apei iar pe de altă parte, proprietăților apei, în special celei de a dizolva diferite gaze și săruri minerale. Orice bazin acvatic servește drept groapă de potențial în care odată cu șuvoaiele de apă sunt spălate de pe uscat și diferite particule solide. Pe de altă parte, apa fiind folosită pe larg în industrie, agricultură, în viața de toate zilele este supusă nemijlocit și poluării antropogene. Fiind un mediu de viață natural pentru organismele vii, apa se găsește într-o stare dinamic echilibrată prin schimbul de substanțe cu biocenoza acvatică. Prezența unor substanțe poluante în mediul acvatic, străine materiei vii, acționează asupra proceselor vitale ale organismelor și asupra ecosistemului în întregime.

Hidrosfera ocupă 73% din suprafața Pământului dar în același timp, apa este un component important al atmosferei ca și al mediului terestru. Umiditatea solului reprezintă 38% din apele accesibile de suprafață, în timp ce râurile 1%, iar lacurile 52%.

2.1. STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE APEI

2.1.1. Principalele proprietăți fizice ale apei

Apa este o componentă centrală a lumii vii și în același timp a mediului ambiant, Pământul fiind numit și „Planeta Albastră”. Aproape toate biomoleculele adoptă o anumită formă, aranjament (și de aici vor avea anumite funcțiuni caracteristice) ca răspuns la proprietățile fizice și chimice ale apei înconjurătoare. În același timp, apa este mediul majorității reacțiilor chimice respectiv participă activ în numeroase reacții chimice care constituie suportul vieții. Reactanții și produșii reacțiilor metabolice, nutrienții ca și produșii reziduali depind de apă pentru a fi transportați în interiorul și între celule.

Apa posedă o serie de proprietăți unice care sunt esențiale pentru viață. Unele dintre caracteristicile speciale ale apei, caracteristici ce includ structura sa polară, tendința de a forma legături de hidrogen, capacitatea de a hidrata ionii metalici sunt prezentate în tabelul 2.1.

Oxidarea apei cu producerea de oxigen molecular, oxigen care este eliberat în afara celulei, este reacția fundamentală a procesului de fotosinteză,

proces care transformă energia solară în energie chimică utilizabilă. Cheltuirea acestei energii conduce în ultimă instanță la reducerea oxigenului înapoi la apă.

Tabelul 2.1.

Principalele proprietăți ale apei

Proprietatea	Efecte și semnificații
Solvent excelent	Transportă nutrienții și produsele secundare făcând posibilă viața în mediu acvatic
Constantă dielectrică mai mare decât a oricărui lichid obișnuit	Solubilizează puternic substanțele ionice și produce ionizarea acestora în soluție
Tensiune superficială mai mare decât a oricărui lichid	Factor de control în fiziologie; guvernează fenomenele în picătură și pe cele de suprafață
Transparență la lumina vizibilă și la fracțiunea UV cu lungime de undă mare	Incoloră, permite pătrunderea în adâncime a luminii necesare fotosintezei asigurând viața în adâncuri
Densitate maximă la 4°C	Plutirea ghețurilor; circulația verticală este restricționată în diferitele straturi ale apei
Căldură de evaporare mai mare decât a oricărei alte substanțe	Determină transferul căldurii și a moleculelor de apă între atmosferă și masa mărilor și oceanelor
Căldură latentă de topire mai mare decât a oricărui lichid cu excepția amoniacului	Temperatura stabilizată la punctul de înghețare al apei
Capacitate calorică mai mare decât a oricărui lichid cu excepția amoniacului	Stabilizarea temperaturii organismelor și a regiunilor geografice

Molecula de apă constă din doi atomi de hidrogen legați de un atom de oxigen. Lungimea legăturii O–H este de 0,0958 nm, iar unghiul format de către cei 3 atomi componenți este de 104,5° (fig. 2.1). Atomii de hidrogen nu sunt aranjați liniar deoarece cei patru orbitali hibridi sp^3 ai atomului de oxigen au o structură tetraedrică iar două dintre vârfurile acestui tetraedru sunt ocupate de către atomii de hidrogen. Celelalte două vârfuri sunt ocupate de perechile de electroni neparticipanți ai oxigenului.

Apa are *punctul de topire* și *punctul de fierbere* mai mari decât cele ale unor hidruri comparabile (H_2S , H_2Se , H_2Te) ale elementelor care urmează oxigenului în grupa VI-a a sistemului periodic sau decât ale celor mai multe lichide.

Hidruri ale elementelor din grupa VI	p.f. (°C)	p.t. (°C)
Apă	100	0
Hidrogen sulfurat	-58	-80
Hidrogen seleniat	~ -50	-75
Hidrogen telurat	~ -5	-60

După amoniac, apa are cea mai mare *căldură specifică*, de $4,18 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$. Ea variază cu temperatura prezentând un minim la 35°C . Datorită căldurii specifice mari, apa poate primi sau ceda o cantitate apreciabilă de căldură fără a-și schimba simțitor propria temperatură. Această proprietate este deosebit de importantă pentru organismele vii. Dacă mediul intern nu ar fi apa care să înmagazineze o cantitate mare de căldură fără a-și schimba temperatura, căldura eliberată în numeroase reacții metabolice ar determina denaturarea compușilor macromoleculari din organism (proteine, enzime, acizi nucleici) contribuind astfel la modificarea structurii lor tridimensionale, ceea ce ar antrena pierderea unor funcții biologice importante. Apa din organism *acționează ca un tampon pentru căldură* făcând ca temperatura organismului să rămână relativ constantă atunci când temperatura mediului variază.

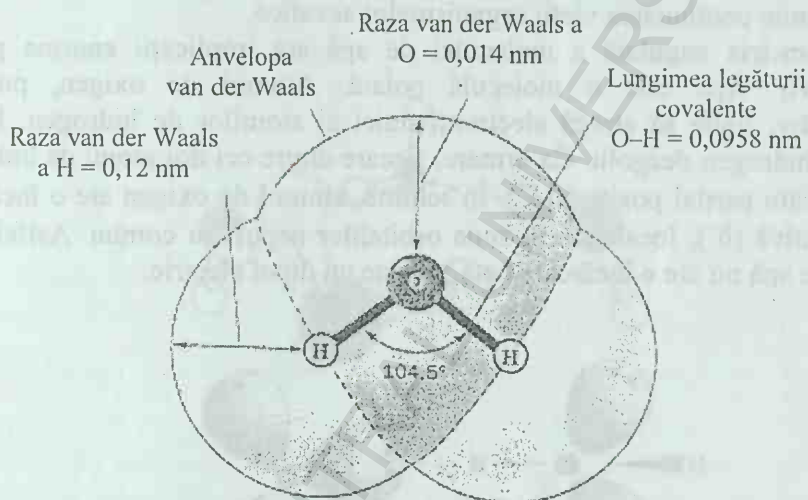


Fig. 2.1. Structura moleculei de apă

Căldura de vaporizare a apei, $2\,260 \text{ kJ/kg}$ la 20°C este considerabil mai mare decât pentru oricare dintre substanțele lichide obișnuite – alcool etilic, metilic, acetonă, benzen. Această căldură de vaporizare este măsura directă a cantității de energie necesară pentru a învinge forțele de atracție dintre moleculele adiacente ale unui fluid, astfel încât moleculele individuale se pot detașa unele de altele trecând în fază gazoasă.

Importanța căldurii specifice și a căldurii de vaporizare se reflectă în faptul că marile întinderi de apă de la suprafața Pământului se comportă ca niște adevărați volanți tehnici. De asemenea, apa este utilizată ca fluid purtător de căldură.

Masa volumică (densitatea) ρ a apei este definită prin raportul dintre masa și volumul său:

$$\rho = m/V, \text{ kg/m}^3$$

Densitatea relativă a apei δ_r , definită prin raportul dintre masa sa volumică și cea a unui corp de referință, în condiții specifice, este o mărime adimensională. Confuziile frecvente între cele două mărimi se datorează faptului că, în general se folosește ca referință apa la 4°C și la presiune atmosferică:

$$\delta_r = \rho/\rho_w$$

În aceste condiții, masa volumică a apei tinde spre valoarea 1 (kg/m³ sau g/cm³) și în consecință, densitatea relativă și masa volumică sunt egale.

Ca urmare a tasării, densitatea edificiului molecular și masa volumică variază cu temperatura și presiunea. Astfel, spre deosebire de celelalte substanțe, apa are un punct de masă volumică maximă 999,972 kg/m³ la 3,98°C.

Anomaliile densității apei au o mare importanță pentru viața animalelor și plantelor acvatice. Apa de 4°C, având densitate mai mare decât apa mai caldă sau mai rece, se adună la fundul apelor adânci. Drept urmare acestea nu îngheață, ceea ce permite continuarea vieții organismelor acvatice.

Geometria angulară a moleculei de apă are implicații enorme pentru sistemele vii. Apa este o moleculă polară. Atomul de oxigen, puternic electronegativ, tinde să atragă electronii unici ai atomilor de hidrogen, lăsând nucleul de hidrogen dezgolit. Ca urmare, fiecare dintre cei doi atomi de hidrogen are o încărcare parțial pozitivă (δ^+). În schimb, atomul de oxigen are o încărcare parțial negativă (δ^-), localizată în zona orbitalilor nepuși în comun. Astfel, deși molecula de apă nu are o încărcare netă, ea este un dipol electric.

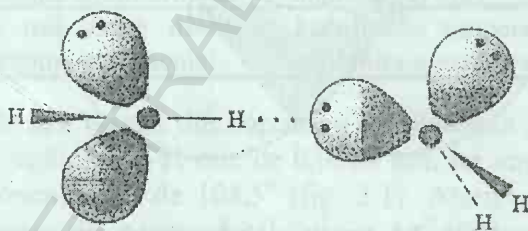


Fig. 2.2. Legătura de hidrogen în apă

Tăria legăturii este maximă când legătura covalentă O-H a unei molecule este îndreptată direct către norul perechii de electroni neîmperecheați ai altei molecule.

Datorită faptului că sunt dipoli, moleculele de apă se asociază câte 3,4 (fig. 2.3) sau mai multe molecule în funcție de starea de agregare a apei.

În gheață, de exemplu, fiecare moleculă de apă interacționează tetraedric (cu alte 4 molecule de apă). Această asociere nu este o simplă atracție electrostatică între dipoli ci ea corespunde unei adevărate legături, legătura de hidrogen. Legăturile de hidrogen sunt relativ slabe comparativ cu legăturile covalente. S-a estimat că legăturile de hidrogen din apa lichidă au o energie de legătură de numai 20 kJ/mol comparativ cu 460 kJ/mol pentru legăturile covalente H-O din molecula de apă.

Legăturile de hidrogen nu sunt specifice numai apei. Există numeroase legături de hidrogen de importanță biologică, ca de exemplu între o grupare hidroxil și apă, între o grupare carbonil și apă, între două lanțuri peptidice, între perechile de baze complementare din ADN_{dc}.

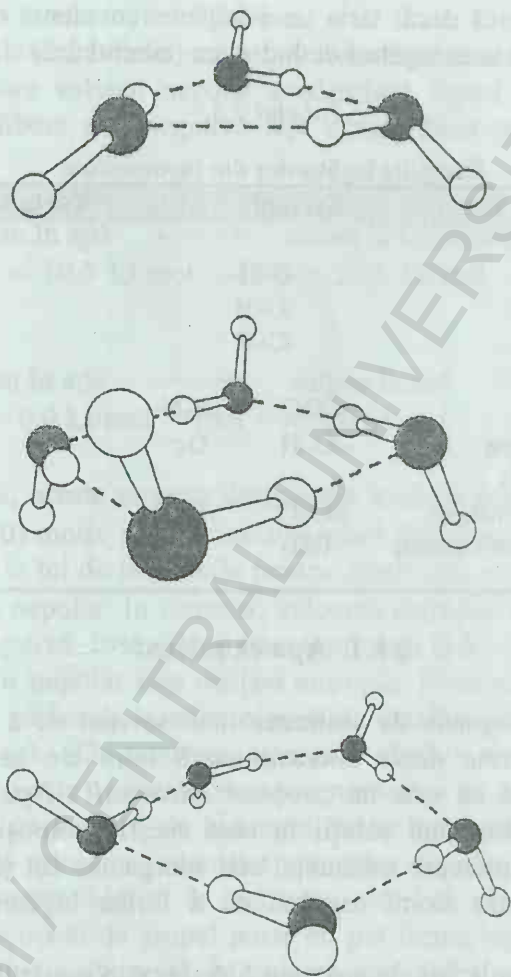


Fig. 2.3. Structura unui dimer, trimer respectiv tetramer al apei

În sisteme apoase, legăturile de hidrogen se formează și se desfac mult mai rapid decât legăturile covalente. Acest fapt, împreună cu specificitatea geometrică și orientarea lor conferă legăturilor de hidrogen un mare avantaj față de legăturile covalente în cadrul fenomenelor biologice care au loc cu viteze foarte mari, ca de exemplu pliarea proteinelor pentru realizarea conformației lor native.

Gradul înalt de coeziune al apei lichide, datorită legăturilor de hidrogen este folosit de către plantele superioare pentru transportul de la rădăcini la frunze a substanțelor nutritive dizolvate.

Datorită diversității structurale a biomoleculelor între acestea pot lua naștere și alte tipuri de interacțiuni slabe ce includ interacțiile ionice, forțele de atracție de tip van der Waals. Tăria de asociere a grupărilor ionice cu sarcini diferite depinde de natura ionilor, de distanța dintre ei și de polaritatea mediului, tărie care este mai mică decât tăria unei legături covalente dar mult mai mare comparativ cu energia unei legături de hidrogen (tabelul 2.2).

Tabelul 2.2.

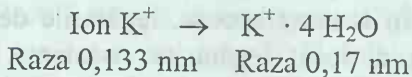
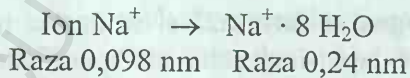
Energiiile legăturilor din biomolecule

Tipul legăturii	Exemple	Tăria legăturii (kJ / mol)
Covalentă	O-H	460
	C-H	414
	C-C	348
Necovalentă		
Interacțiuni ionice	$-\text{COO}^- \cdots \cdots \text{H}_3\text{N}^+$	86
Legătura de hidrogen	$-\text{O}-\text{H} \cdots \cdots \text{O} <$	20
Forțe van der Waals		
Interacțiuni dipol-dipol	$>\text{C}=\text{O} \cdots \cdots >\text{C}=\text{O}$	9,3
Forțe de dispersie London	$-\text{CH}_3 \cdots \cdots \text{H}_3\text{C}-$	0,3

2.1.2. Apa ca solvent

Solubilitatea depinde de abilitatea unui solvent de a interacționa cu un solut mult mai puternic decât interacționează între ele particulele solutului. Despre apă se afirmă că este un „*solvent universal*”. Apa dizolvă electroliți (acizi, baze, săruri) formând soluții în care acești compuși sunt ionizați. De asemenea, dizolvă numeroase substanțe, atât anorganice cât și organice neionice dar polare, care conțin atomi capabili de a forma legături de hidrogen cu moleculele de apă.

Numărul de molecule de apă care hidratează o particulă încărcată electric (un ion) depinde de raza sa. Ionii cu rază mai mică leagă apa mai puternic decât ionii cu rază mai mare.

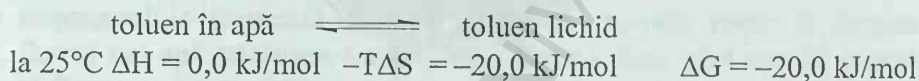
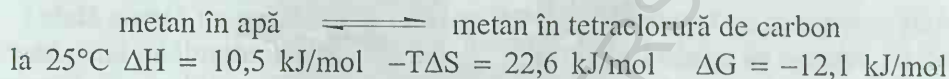


Pătura hidratantă care înconjoară ionii îi împiedică să se apropie între ei ușurându-le independența în diverse deplasări, ca de exemplu în traversarea membranelor celulare. Aceste traversări sunt diferențiate pentru diverșii ioni în funcție de mărimea ionilor hidratați, fiind mai rapide în cazul ionilor hidratați cu

rază mai mică și mai lente pentru ionii hidratați cu rază mai mare. Datorită acestui fapt, pătrunderea ionilor hidratați de potasiu prin majoritatea membranelor biologice este mult mai ușoară decât cea a ionilor hidratați de sodiu.

Când o substanță nepolară este adăugată unei soluții apoase aceasta în loc să se dizolve este exclusă de apă. *Tendința apei de a minimiza contactul său cu moleculele hidrofobe* este definit ca **efect hidrofobic**. Foarte multe molecule și agregate moleculare, ca de exemplu proteinele și membranele celulare își adoptă forma lor ca răspuns la efectul hidrofobic.

Considerațiile termodinamice asupra transferului moleculelor nepolare din soluții apoase într-un solvent nepolar evidențiază faptul că în toate cazurile valoarea entalpiei libere este negativă fapt exemplificat prin următoarele două reacții:



Interesant că, aceste procese de transfer sunt fie endoterme (ΔH pozitiv) fie atermice ($\Delta H = 0$) motiv pentru care din punct de vedere al entalpiei sunt mai mult sau mai puțin la fel de favorabile pentru dizolvarea moleculelor nepolare în apă decât în mediu nepolar. În contrast, valoarea entropiei (exprimată ca $-T\Delta S$) este mai mare și negativă. Este clar că transferul unei hidrocarburi dintr-un mediu apos către un mediu nepolar este dirijată entropic. Dacă entropia crește când o moleculă nepolară părăsește o soluție apoasă, entalpia trebuie să scadă când molecula intră în apă. (Descresșterea entropiei când o moleculă nepolară este solvata de către apă este o observație experimentală și nu o concluzie teoretică).

Vasta rețea de legături de hidrogen dintre moleculele apei lichide este întreruptă când este introdus (intercalat) un grup nepolar. Acest grup nepolar poate să nici nu accepte legături de hidrogen, astfel că moleculele de apă de la suprafața cavității ocupată de grupul polar nu pot forma legături de hidrogen cu alte molecule în maniera obișnuită. În vederea recâștigării energiei legăturilor de hidrogen pierdute, aceste molecule de suprafață ale apei se orientează pentru a forma o rețea de legături de hidrogen închizând o cavitate (fig. 2.4.). Astfel, pentru maximizarea numărului legăturilor de hidrogen, moleculele de apă formează o cușcă („cage”) în jurul solutului.

Majoritatea biomoleculelor au atât secvențe polare (sau cu sarcină) cât și nepolare fiind din acest motiv simultan hidrofile și hidrofobe. Astfel de molecule (acizi grași cu moleculă mare, proteine, acizi nucleici) sunt denumite *amfifile* sau *amfipatice*. Sunt caracterizate prin afinitate dublă pentru apă și pentru solvenți nepolari. Apa are tendința de a hidrata porțiunea hidrofobă dintr-o substanță

amfifilă, dar de asemenea, are tendința să excludă porțiunea hidrofobă (aceasta poate să interacționeze, să se orienteze spre solvenții nepolari). Substanțele amfifile au în mod consecvent tendința de a forma structuri ordonate, agregate. În principal există două tipuri de astfel de agregate, *micele*, agregate sferice și *bistraturi* sau *vezicule* (fig. 2.5). În ambele tipuri agregatul este stabilizat prin efect hidrofobic adică prin tendința apei de a exclude grupările hidrofile.

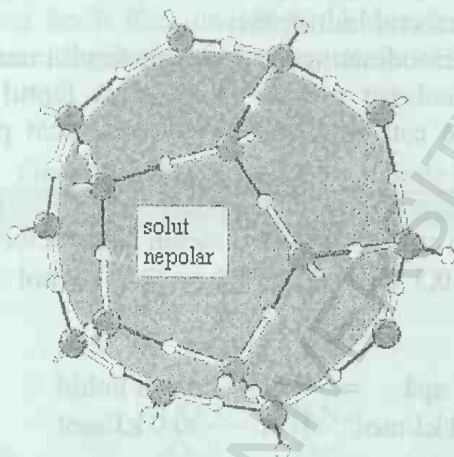


Fig. 2.4. Orientarea moleculelor de apă în jurul unui solut nepolar reprezintă legăturile de hidrogen

Transparența apei depinde de lungimea de undă a luminii care o străbate. Radiațiile UV trec foarte bine, cele IR abia pătrund iar cele roșii și portocalii din domeniul vizibil sunt puternic absorbite de apă. Aceasta explică culoarea albastră a luminii transmise de un strat gros de apă.

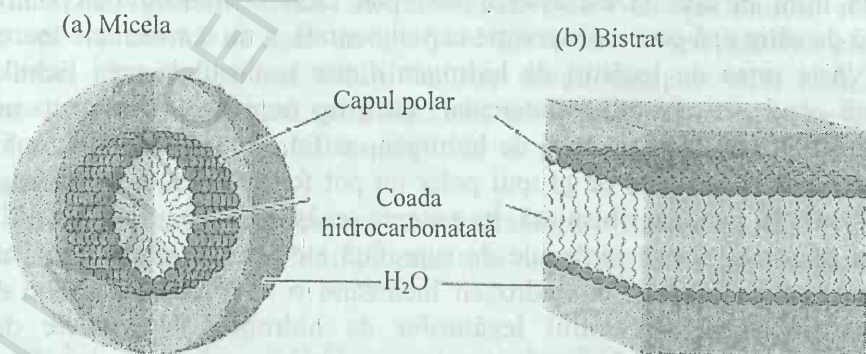


Fig. 2.5. Structura micelilor și bistraturilor

Transparența apei este utilizată de multe ori pentru a aprecia anumite forme de poluare ale acesteia și nu în ultimul rând, eficacitatea tratamentelor de epurare.

2.2. CIRCUITUL APEI ÎN NATURĂ

Apa din atmosfera pământului se află într-o permanentă mișcare realizând *circuitul general al apei în natură*. În cadrul acestui circuit general se produce, funcție de repartiția uscatului și a mărilor, ca și de circulația generală a atmosferei un:

- *circuit universal, mare sau extrem* (ocean-continent-ocean);
- *circuit local, mic sau intern* (apa evaporată de pe continent sau oceane este transportată de curenții de aer și precipitată sub formă de ploaie, lapoviță, ninsoare tot pe suprafața continentului sau oceanelor).

Odată ajunsă pe sol, dacă apa meteorică vine în contact cu roci permeabile le străbate până întâlnește un strat impermeabil la nivelul căruia se oprește. Astfel se formează *apa subterană*. În circulația lor prin sol, apele subterane pot ajunge la suprafață sub formă de izvoare. Izvoarele împreună cu apa meteorică căzută pe soluri impermeabile formează *apa de suprafață*. Aceasta poate fi curgătoare (râuri, fluvii) sau apă stătătoare (iazuri, bălți, lacuri). Deși sunt ape de suprafață, apele mărilor și oceanelor au caracteristici hidrologice și de compoziție diferite.

Apa întâlnită în natură nu se găsește niciodată în stare pură ci conține impurități solide, lichide sau gazoase fiind de fapt o soluție apoasă a acestora.

2.2.1. Gazele din apă

Gazele dizolvate în apă – oxigenul pentru pești și dioxidul de carbon pentru algele fotosintetizante – sunt cruciale pentru prosperitatea speciilor ce trăiesc în apă. Unele gaze ajunse accidental în apă, în urma unor catastrofe naturale ecologice sau industriale (dioxid de carbon în urma unor erupții vulcanice, suprasaturare cu azot) cauzează probleme pentru viața acvatică.

Concentrația gazelor dizolvate în apă – oxigen, azot, hidrogen sulfurat, metan se calculează cu legea lui Henry conform căreia solubilitatea unui gaz într-un lichid este proporțională cu presiunea parțială a gazului respectiv în contact cu lichidul.

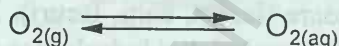
Cantitatea cea mai mare din *oxigenul* dizolvat în apă provine din atmosferă al cărei conținut este de 20,95% oxigen în volume în aerul uscat. Cantitatea de oxigen dizolvată este direct proporțională cu presiunea aerului și invers proporțională cu temperatura acestuia. În măsură mai redusă, cantitatea de oxigen dizolvat depinde și de suprafața de contact a apei cu aerul atmosferic. La acest oxigen dizolvat se mai adaugă oxigenul produs prin fotosinteză de către alge. Din păcate acest proces nu este eficient pentru a asigura oxigenarea apelor deoarece o parte din oxigenul format prin biosinteză este pierdut în timpul nopții când algele consumă oxigen ca parte a proceselor lor metabolice. După moartea algelor, degradarea biomasei respective consumă, de asemenea, oxigen.



Conform stoechiometriei reacției, cele 8,3 mg O_2/L apă prezente în apă la 25°C și la presiunea atmosferică sunt consumate de către 7,8 mg CH_2O . Astfel, microorganismele pot realiza degradarea a maximum 7 – 8 mg materie organică dintr-un litru de apă. Cantități semnificative din oxigenul dizolvat sunt consumate și pentru oxidarea unor elemente minerale ca fier, mangan etc.

Oxigenul dizolvat (DO) constituie în mod frecvent substanța cheie ce determină extensia și felul vieții în apă. Deficitul de oxigen este fatal pentru numeroase animale acvatice cum sunt peștii, dar prezența oxigenului în apă poate fi fatală pentru o serie de bacterii anaerobe. Valoarea **oxigenului biochimic (BOD)** se referă la cantitatea de oxigen folosită când materia organică dintr-un volum dat de apă este degradată biologic.

Solubilitatea oxigenului în apă depinde de temperatura apei, de presiunea parțială a oxigenului în atmosferă și de sărurile prezente în apă. Este important a se face distincție între *solubilitatea* oxigenului care este maximum concentrației de oxigen dizolvat la echilibru și *concentrația* oxigenului dizolvat, concentrație care în general nu este concentrația de echilibru și care este limita de viteză cu care se dizolvă oxigenul:



Conform legii lui Henry expresia matematică pentru solubilitatea oxigenului devine:

$$[\text{O}_{2(\text{aq})}] = K P_{\text{O}_2}$$

unde: $[\text{O}_{2(\text{aq})}]$ este concentrația oxigenului în apă

P_{O_2} este presiunea parțială a oxigenului

$K = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ este constanta lui Henry proprie oxigenului dizolvat la temperatura de 25°C

La calcularea solubilității unui gaz în apă trebuie făcută o corecție pentru presiunea parțială a apei prin scăderea acesteia din presiunea totală a gazului. La 25°C presiunea parțială a apei este 0,0313 atm; valorile acesteia pentru alte temperaturi se pot accesa din tabele standard.

Concentrația oxigenului în apă saturată cu aer la 1 atm și 25°C poate fi calculată luând în considerare că în aerul uscat concentrația oxigenului este 20,95% în volume:

$$P_{\text{O}_2} = (1,0000 \text{ atm} - 0,0313 \text{ atm}) \cdot 0,2095 = 0,2029 \text{ atm}$$

$$[\text{O}_{2(\text{aq})}] = K \cdot P_{\text{O}_2} = 1,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot 0,2029 \text{ atm}$$

$$[\text{O}_{2(\text{aq})}] = 2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Masa moleculară a oxigenului este 32 ceea ce conduce la $32 \cdot 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ gL}^{-1}$ (8,32 mg/L) sau 8,32 ppm și reprezintă concentrația oxigenului dizolvat în apă în echilibru cu aerul.

Solubilitatea gazelor descrește cu temperatura. Expresia matematică este dată de ecuația Clausius-Clapeyron:

$$\log \frac{C_2}{C_1} = \frac{\Delta H}{2,303R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

unde: C_1 , C_2 reprezintă concentrațiile gazului în apă la temperaturile T_1 respectiv T_2

ΔH este entalpia soluției, kcal/mol respectiv kJ/mol

R_1 constanta generală a gazelor, $1,987 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Efectul temperaturii asupra solubilității gazelor în apă are o importanță deosebită în special în cazul oxigenului. Solubilitatea oxigenului în apă descrește de la 14,74 mg/L la 0°C, de la 7,03 mg/L la 35°C. Scăderea solubilității oxigenului combinată cu creșterea vitezei respirației organismelor acvatice cauzează în mod frecvent severe depleții de oxigen în apele terestre.

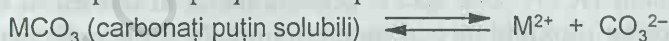
Dioxidul de carbon dizolvat în apă provine din următoarele surse:

- respirația organismelor acvatice;
- procesele biochimice de degradare organică;
- procesele biochimice generate de contactul apei cu solul.

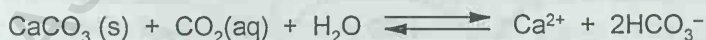
Cu mare probabilitate dioxidul de carbon este prezent în toate apele naturale și în apele reziduale. Ploile, chiar dacă își au originea din atmosfera absolut nepoluată sunt ușor acide datorită prezenței dioxidului de carbon dizolvat.

Dioxidul de carbon și produșii săi ionizați, ionii bicarbonat, HCO_3^- respectiv carbonat, CO_3^{2-} au o importanță deosebită pentru chimia apei. În scoarța Pământului, multe minerale sunt depozitate ca săruri ale ionului carbonat.

Echilibrul stabilit între ionul CO_3^{2-} din apă și carbonații solizi minerali au un efect puternic tampon asupra pH-ului apei:



Prin dizolvarea rocilor calcaroase sub acțiunea dioxidului de carbon dizolvat în apă, are loc formarea bicarbonaților și erodarea cu formarea de peșteri:



Dioxidul de carbon dizolvat în apă este utilizat de către alge în sinteza biomasei. În același timp, o parte din dioxidul de carbon dizolvat trece în atmosferă:



Concentrația normală a dioxidului de carbon este de 0,037% volume în aerul uscat. Drept urmare, dat fiind echilibrul de mai sus, apele conțin dizolvate cantități relativ scăzute de dioxid de carbon. De precizat că formarea HCO_3^{1-} și

CO_3^{2-} determină o creștere remarcabilă a solubilității dioxidului de carbon. Nivelul nu trebuie să depășească 25 mg CO_2/L apă pentru a nu afecta respirația și schimburile gazoase ale animalelor acvatice.

Concentrația dioxidului de carbon gazos în atmosferă variază cu locația și cu anotimpul. Concentrația crește aproximativ cu 1 ppm în volume pe an. La 25°C , apa în echilibru cu aerul nepoluat conține 370 ppm dioxid de carbon respectiv concentrația $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ este de $1,211 \cdot 10^{-5}\text{M}$.

În paralel cu reacția de dizolvare a dioxidului de carbon atmosferic în apă se produce și o reacție chimică a acestuia cu apa:



$$K_c = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

a cărei constantă de echilibru, la 25°C este de $2 \cdot 10^{-3}$.

Deși acid slab, acidul carbonic ionizează parțial:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$K_{a1} = 4,45 \cdot 10^{-7}, \quad pK_{a1} = 6,35$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$K_{a2} = 4,69 \cdot 10^{-11}, \quad pK_{a2} = 10,33$$

Speciile predominante formate la dizolvarea CO_2 în apă depind de pH . Diagrama de distribuție a speciilor $\text{CO}_{2(\text{aq})} - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ (fig. 2.6) arată că ionul carbonat acid HCO_3^- este specie predominantă în domeniul de pH propriu majorității apelor iar dioxidul de carbon predomină în apele mult mai acide.

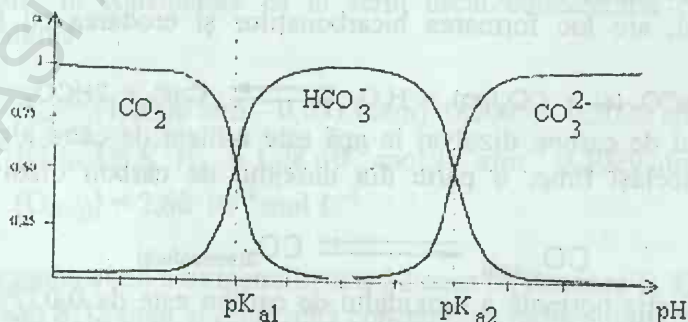


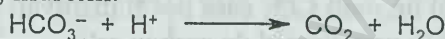
Fig. 2.6. Diagrama de distribuție a speciilor $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}$ prezente în apă

Hidrogenul sulfurat se întâlnește mai rar în apele naturale fiind prezent în unele ape subterane. Prezența lui este legată de existența unor zăcăminte de sulf care în urma unor procese chimice generează hidrogen sulfurat.

2.2.2. Alcalinitatea apei

Capacitatea apei de a accepta protoni H^+ este numită **alcalinitatea apei**. Este o caracteristică importantă pentru tratamentul apei ca și pentru chimia și biologia apelor naturale. Apele puternic alcaline au de obicei un pH mai ridicat și în general un nivel ridicat al substanțelor solide dizolvate. Această caracteristică poate deranja la folosirea apei în boilere, în procesarea alimentelor ca și în sistemele de apă municipală. Alcalinitatea apei servește ca un tampon de pH și ca rezervor pentru carbon anorganic ajutând astfel capacitatea apei de a constitui suport pentru creșterea algelor, pentru alte forme acvatice de viață. Din acest motiv, alcalinitatea poate constitui o măsură a fertilității apei.

Speciile bazice, responsabile de alcalinitatea apei sunt în principal ioni de carbonat acid, carbonat, hidroxil:



Alte specii, dar care au o contribuție mai redusă la alcalinitate sunt: amoniacul, bazele conjugate ale acizilor fosforic, silicic, boric și ale acizilor organici.

La valori ale pH -ului sub 7, concentrația protonilor din apă scade semnificativ. Întocmind bilanțul de sarcină pentru speciile derivate din acidul carbonic expresia acestuia este următoarea:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HO^-]$$

Alcalinitatea este definită drept capacitatea unui sistem apos de a neutraliza aciditatea sau drept cantitatea de bază pe care o posedă sistemul. Valoarea alcalinității este dată de expresia:

$$\text{alcalinitate} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HO^-] - [H^+]$$

Este important de înțeles că prin definiție, alcalinitatea este independentă de adaosul sau de îndepărtarea dioxidului de carbon sau acidului carbonic din sistem. Alcalinitatea este un parametru important în aprecierea efectelor schimbărilor de mediu asupra sistemelor apoase. Alte specii decât carbonatul pot contribui la alcalinitate, astfel că o altă expresie pentru alcalinitate este următoarea:

$$\text{alcalinitate} = [Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] - [Cl^-] - 2[SO_4^{2-}] - [NO_3^-]$$

Alcalinitatea generală numită *alcalinitatea la fenolftaleină* corespunde titrării cu acid până la valoarea de $pH = 8,3$ la care anionul HCO_3^- este specia de carbonat predominantă sau *alcalinitatea totală* corespunde titrării cu acid până la

$pH = 4,3$ (virajul final al metil oranjului) la care ambele specii, carbonat acid și carbonat neutru au fost transformate în CO_2 .

Trebuie făcută distincție între *bazicitatea* ridicată care se manifestă la pH ridicat și *alcalinitatea* ridicată care reprezintă capacitatea de a accepta protoni.

În termeni proprii ingineriei chimice respectiv ingineriei mediului, în mod frecvent, alcalinitatea este exprimată în mg/L de $CaCO_3$ bazat pe reacția de neutralizare a acestuia cu acizi:



Pentru a evita eventuale confuzii este preferată exprimarea ca eq/L ce reprezintă numărul de moli H^+ neutralizați de alcalinitatea dintr-un litru de soluție.

Apele naturale au o alcalinitate $[alk]$ de $1,00 \cdot 10^{-3} eq/L$ ceea ce înseamnă că alcaliile dintr-un litru de apă vor neutraliza $1,00 \cdot 10^{-3}$ moli de acid. Contribuția diferitelor specii la această alcalinitate așa cum s-a evidențiat în figura 2.6 depinde de pH .

Alcalinitatea ridicată a apei determină creșterea solubilității dioxidului de carbon în apă. Numărul de moli CO_2 care pot fi dizolvați într-un litru de apă, din atmosferă, ce conține 370 ppm dioxid de carbon este:

$$\text{solubilitatea} = [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-]$$

Solubilitatea CO_2 în apă, inițial de $1,00 \cdot 10^{-3} M$ $NaOH$ este de aproape 100 de ori mai mare deoarece dioxidul de carbon participă la reacția:

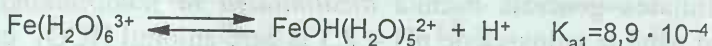


2.2.3. Calciul și alte metale din apă

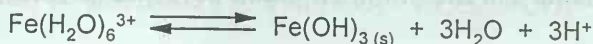
Ionii principali (macrocomponentele) prezenți în apă includ cationii K , Na , Mg , Ca și anionii clorură, sulfat, bicarbonat, carbonat. La acestea se pot adăuga cationii de Mn , Cd , Ni , Co , Li , Ba . Conținutul acestor macrocomponente în apele dulci de suprafață variază în limite largi. Ionii principali pătrund în apele naturale din rocile muntoase, minerale, sol sau în urma activității de producție a omului. De obicei, tăria ionică a apelor dulci de suprafață nu depășește 0,01. De menționat, că în ocean, indiferent de concentrația absolută, raportul dintre componentele principale se păstrează aproape constant.

În soluții apoase ionii metalici sunt legați de molecule de apă sau sunt coordinați la alte baze puternice (parteneri donori de electroni) care pot fi prezenți în soluție. Din acest motiv, în apă ionii metalici sunt prezenți sub formă de cationi hidratați $M(H_2O)_x^{n+}$. Ionii metalici tind să-și atingă o stare de stabilitate maximă prin intermediul unor diverse reacții chimice de tip:

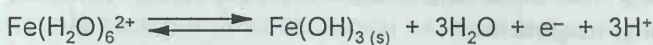
- acido-bazic



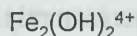
- precipitare



- oxido-reducere



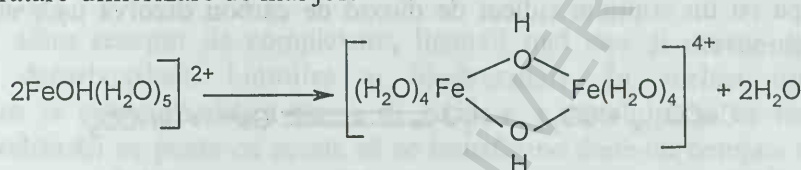
- formare de specii dimere



Aceste reacții fac ca în apă concentrația ionilor simpli, hidratați, de tip $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x^{n+}$ să fie puțin diminuată.

Tendința ionilor metalici hidratați de a se comporta ca acizi are un efect profund asupra mediului acvatic. Un exemplu în acest sens sunt apele de izvor acide al căror caracter acid se datorează în parte naturii acide a ionului de fier (III) hidratat.

Gruparea HO^- legată de ionul metalic poate funcționa ca un grup de legare între doi sau mai mulți atomi de metal așa cum se poate vedea din procesul de dehidratare-dimerizare de mai jos:

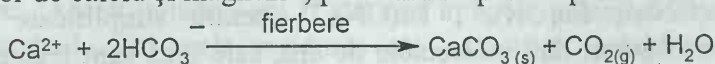


În afara fierului (III) și alte metale $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Be}(\text{II})$, $\text{Bi}(\text{III})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ga}(\text{III})$, $\text{Mo}(\text{V})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$, $\text{Sn}(\text{IV})$, $\text{U}(\text{VI})$ formează specii polimere prin intermediul HO^- ca și grup de legătură. În plus, moleculele de apă legate la dimeri pot pierde ioni de hidrogen (H^+) furnizând grupări HO^- suplimentare pentru legare și formare de specii polimere hidrolitice. Dacă procesul continuă se formează hidroxi polimeri coloidalii iar în final se produc precipitate. Acest proces este general, și pentru ionii hidrați de oxid de fier (III), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x(\text{H}_2\text{O})$, care sunt precipitați ca și $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Chimia ionilor de calciu prezenți, în general, în concentrații ridicate în sistemele de apă proaspătă este mai simplă comparativ cu cea a ionilor metalelor tranziționale, prezenți în apă. Principalele surse de ioni de calciu în apă sunt numeroasele procese geochimice respectiv mineralele: gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhidrit CaSO_4 , dolomit $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, calcit și aragonit, forme minerale diferite pentru CaCO_3 .

Ionul de calciu alături de ionul de magneziu și uneori de fier (II) dau **duritatea apei**. Cea mai cunoscută proprietate a apei dure este aceea că nu formează spumă cu săpunul ci formează săruri insolubile. Duritatea apei este de două feluri:

- *duritate temporară* este datorată prezenței în apă a ionilor de bicarbonat și a celor de calciu și magneziu; poate fi îndepărtată prin fierberea apei



- *duritatea permanentă* este dată de celelalte săruri – cloruri, azotați, sulfati de calciu și magneziu.

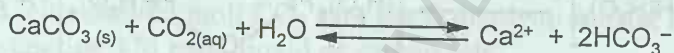
Suma durității temporare și permanente reprezintă *duritatea totală*.

Convențional, duritatea se exprimă în grade de duritate care pot fi:

- grade germane (1 grad german = 10 mg CaO/L);
- grade franceze (1 grad francez = 10 mg CaCO₃/L).

Funcție de duritatea totală, apele se clasifică astfel: ape moi (0–8 grade germane), ape mijlocii (8–18 grade germane), ape dure (peste 18 grade germane). Duritatea temporară se determină prin titrare cu soluție de acid clorhidric în prezență de metiloranj iar duritatea totală prin metoda complexonometrică în prezență indicatorului negru ericron T.

Apa cu un conținut ridicat de dioxid de carbon dizolvă ușor calciu din rocile calcaroase:



Când reacția decurge de la dreapta spre stânga iar dioxidul de carbon este eliminat în atmosferă, se formează depozite de carbonat de calciu. Cantitatea de dioxid de carbon din apă, ce poate spori prin echilibru cu cel atmosferic, nu este suficientă pentru a explica nivelele de calciu dizolvat în apele naturale, în special în cele de suprafață. Din acest motiv se acceptă că respirația microorganismelor, respectiv procesul de degradare a materiei organice din apă, sedimente și sol, este răspunzătoare de nivelele foarte ridicate de dioxid de carbon, respectiv de ionii bicarbonat ai acestor ape.



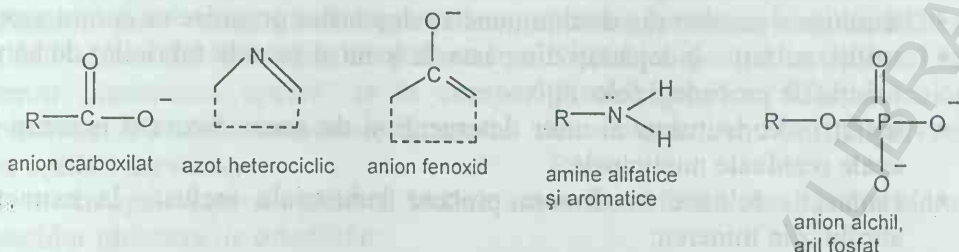
2.2.4. Complexarea și formarea de chelați

În afara ionilor metalici hidrați de tip $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, a speciilor hidroxi de tip $\text{FeOH}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, metalele pot fi prezente în apă legate reversibil de anioni organici sau de compuși organici sub forma **complexilor metalici**. Astfel, ionul de cianură poate lega ionul hidratat de fier (II):



În plus, ionii CN^- se pot lega de fierul (II) formând și complecși de tip $\text{Fe}(\text{CN})_2$, $\text{Fe}(\text{CN})_3^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (pentru simplificare tipurile de complecși sunt figurați fără moleculele de apă, care încă sunt legate de ionii de fier (II)).

Liganzii prezenți în apele naturale și în apele reziduale conțin o varietate de grupări funcționale care pot dona electronii necesari legării ligandului la ionul metalic. Cei mai cunoscuți sunt:



Acești liganzi complexează majoritatea metalelor prezente în apele nepoluate și în sistemele biologice (Mg(II), Ca(II), Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), VO^{2+}) precum și ionii metalici ai contaminanților (Co(II), Ni(II), Sr(II), Cd(II), Ba(II)).

În afara reacției de complexare, liganzii mai dau și reacții de oxido-reducere, decarboxilare, hidroliză și biodegradare. În același timp prin complexare se poate modifica starea de oxidare a metalului și ca rezultat al acestei modificări se poate ca acesta să se transforme dintr-un compus insolubil într-un compus solubil sau invers. Prin formare de complex insolubil, ionii de metal sunt îndepărtați din soluție. Dacă compusul este solubil, mobilitatea metalului în mediu este mărită. Complexarea poate influența puternic adsorbția metalului, distribuția, transportul ca și efectele biochimice inclusiv biodisponibilitatea, toxicitatea și asimilarea plantelor.

În apă și în sol pot fi prezenți agenți naturali de complexare precum substanțele humice, aminoacizii. Acidul etilendiamindisuccinic, agent de chelatizare natural, este un metabolit al unei actinomicete din sol, *Amycolatopsis orientalis*. Din fericire substanța este biodegradabilă, motiv pentru care este folosită pentru fitoremedierea *situsurilor* contaminate cu metale grele.

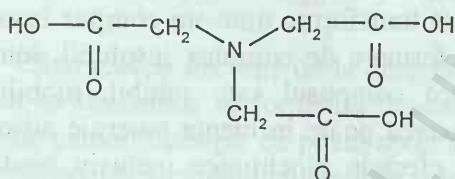
În industrie sunt folosiți pe scară largă, în industria alimentară, a detergenților, în tratamentul industrial al apei, agenți de complexare de sinteză ca tripolifosfat de sodiu, etilendiamintetraacetatul disodic (EDTA), nitrilotriacetat de sodiu (NTA), citrat de sodiu.

EDTA este un ligand puțin biodegradabil. În schimb, NTA este degradat sub acțiunea bacteriei *Chlatobacter heintzii*. Ionii Fe(III) și probabil și ionii metalici ai altor micronutrienți esențiali sunt menținuți în soluție prin chelatizare în cazul culturilor de alge. Culoarea galben-brună a unor ape naturale se datorează prezenței în acestea a chelaților de fier. Producția de agenți de chelatizare selectivi pentru fier (III) s-a observat la cianobacterii ca *Plectonema* și *Spirulina* ca și la algele *Chlorella*, *Scenedesmus* și *Perphyrium*.

În același timp unii agenți de chelatizare reprezintă cei mai comuni poluanți ai apei. Acești poluanți pot fi întâlniți în apele menajere uzate, în apele industriale reziduale, în apele reziduale ale industriei metalurgice. Ei sunt

considerați drept liganzi de origine antropogenă. Principalii agenți de complexare eliberați ca efluenți (ape uzate) în apă includ:

- amoniac – rezultat din descompunerea deșeurilor organice ce conțin azot;
- sulfiți, sulfati – îndepărtați din pasta de lemn și presele fabricilor de hârtie funcție de procedeul folosit;
- fosfați – constituenți ai unor detergenți și de aceea frecvent prezenți în apele reziduale municipale;
- cianuri – folosite în diverse procese industriale inclusiv la extracția aurului din minereu;
- EDTA – folosit drept agent industrial de curățare, în fotografie, în industria textilă și a hârtiei și în unele țări (Germania) în receptura detergenților;
- NTA – în componența detergenților (Canada, unele țări din nordul Europei). În țările în care este acceptat, concentrația NTA în detergenți ajunge la 15% în masă. Scopul introducerii sale este complexarea calciului și a altor ioni prezenți în apă.



$$M = 191,8$$

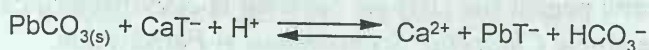
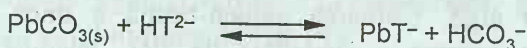
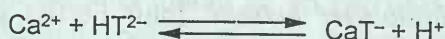
$$pK_{a_1} = 1,66$$

$$pK_{a_2} = 2,95$$

$$pK_{a_3} = 10,28$$

Prin complexarea metalelor se îmbunătățesc proprietățile de agenți activi de suprafață ale detergenților respectivi. Spre deosebire de ligand care este biodegradabil, complexii acestuia cu metalele sunt rezistenți la degradarea microbiană.

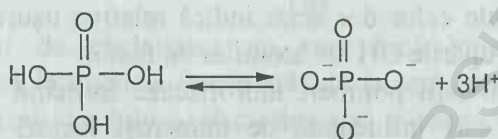
La folosirea agenților de complexare trebuie ținut seama de faptul că ionul chelatabil de Ca^{2+} care este în general prezent în apele naturale ca și în cele reziduale concurează pentru agentul chelatant cu un metal prezent într-o sare mai puțin solubilă, ca de exemplu PbCO_3 . La $pH = 7,00$ reacțiile dintre ionul de calciu, NTA și ceilalți ioni sunt:



2.2.5. Polifosfații și polifosfonații din apă

Fosforul se găsește în combinațiile sale cu oxigenul sub forma a numeroși oxoanioni dintre care unii sunt agenți de complexare puternici. Încă din 1930 s-au folosit săruri ale oxianionilor polimeri ai fosforului pentru tratamentul apei, pentru „înmuierea apelor” și în compoziția detergenților. Efectul major îl constituie reducerea concentrației ionului de calciu la echilibru și prevenirea precipitării acestuia.

În apele naturale poate fi întâlnit anionul ortofosfat rezultat din hidroliza speciilor polimere de ortofosfat:

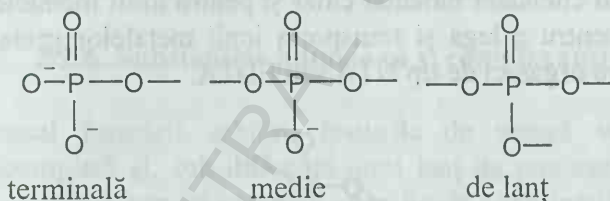


acid fosforic

anion ortofosfat

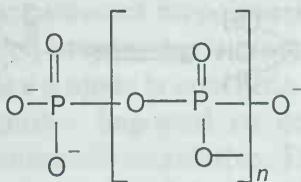
$$(pK_{a1} = 2,17; pK_{a2} = 7,31; pK_{a3} = 12,36)$$

Poliacizii fosforului conțin cel puțin doi atomi de fosfor în moleculă și legături P – O – P. Sărurile corespunzătoare, numite polifosfați sunt formate din trei tipuri de unități:

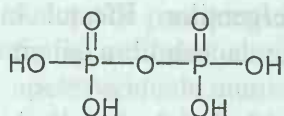


În funcție de combinarea acestor trei unități, rezultă trei tipuri de polifosfați:

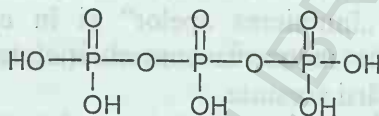
- *polifosfați* cu formula generală $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$ dintre care au fost izolați polifosfați cu $n = 2 \dots 16$;
- *metafosfați* de două tipuri:
 - cu lanțuri infinite $[(\text{PO}_3)_n]^{n-}$
 - ciclici $[(\text{PO}_3)_n]^{n-}$ cu $n = 3 \dots 10$
- *ultrafosfați* în care unitatea de lanț se repetă de n ori



Toți polifosfații conțin unitatea tetraedrică PO_4 . Tetraedrele PO_4 se pot uni prin cel mult trei vârfuri (nu și prin al patrulea, reprezentat de oxigenul dublu legat de atomul de fosfor). Formulele structurale ale acizilor difosforic (pirofosforic) și trifosforic sunt următoarele:



acid pirofosforic



acid trifosforic

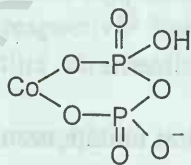
(pK_{a1} foarte mic; $pK_{a2} = 2,64$; $pK_{a3} = 6,76$; $pK_{a4} = 9,42$) (pK_{a1}, pK_{a2} foarte mici; $pK_{a3} = 2,30$; $pK_{a4} = 6,50$; $pK_{a5} = 9,24$)

Valorile pK_a ale celor doi acizi indică relativa ușurință cu care poate fi îndepărtat H^+ de la grupările OH ale atomilor de fosfor.

În apă, toți fosfații polimeri hidrolizează formând derivați mai simpli. Viteza de hidroliză este influențată de numeroși factori ce includ și pH-ul. Produsul ultim este întotdeauna o formă de *orto*-fosfat:



Această hidroliză se produce și sub influența algelor și microorganismelor din apă. Din cauza acestei reacții de hidroliză, ionul pirofosfat, deși poate funcționa ca ligand chelatant bidentat chiar și pentru ionii metalelor alcaline, este mai puțin sigur pentru a lega și transporta ionii metalelor grele din apă decât agenții de chelatare organici de tip NTA sau EDTA.

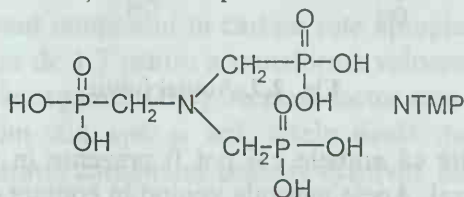


Un alt oxoacid al fosforului este acidul fosforos (denumire mai corectă, acid fosfonic iar pentru sărurile sale, fosfonați). Chimia apoasă a acidului fosfonic, solid incolor, delicvescent, ușor solubil în apă, este complicată de faptul că acest acid se comportă ca și cum ar avea două structuri diferite, printr-un curios transfer de proton:



În apă, echilibrul este aproape complet deplasat spre dreapta. Reacția este foarte apropiată de aranjamentul Michaelis – Arbusov al trialkilfosfiților $P(OR)_3$ la alchilodiacilfosfonați $PRO(OR)_2$.

Fosfonații sunt agenți de chelatizare. Structura lor este asemănătoare (vezi mai jos structura acidului nitrilotris-(metilenfosforic), NTMP) cu cea a agenților de chelatizare de tipul derivaților aminopolicarboxilici NTA și EDTA:



Acești agenți de chelatizare nu sunt încă bine cunoscuți datorită dificultății de a-i doza la nivelele foarte scăzute la care sunt prezenți în apă. Nu sunt ușor biodegradabili dar totuși interacționează puternic și sunt îndepărtați cu nămolul rezultat după tratamentul biologic al apelor reziduale.

Folosirea excesivă a fosfaților, polifosfaților conduce la suprad dezvoltarea vegetației acvatice, fenomen numit **eutroficare** deoarece plantele și algele asimilează ușor fosforul. Prin dezvoltarea excesivă, acestea consumă oxigenul dizolvat în apă ducând la moartea animalelor acvatice. În plus, detergenții cu fosfat determină spumarea apelor curgătoare. Din aceste considerente, folosirea detergenților pe bază de fosfați este în prezent descurajată.

2.2.6. Substanțele humice ca și complexanți

În procesul formării solului, resturile de natură vegetală suferă o mineralizare incompletă și, sub influența unui lanț de procese fizico-chimice și biologice, se transformă într-un complex specific de combinații organice, numite **substanțe humice**. Există mai multe ipoteze asupra formării substanțelor humice. Conform uneia dintre acestea, biopolimerii vegetali (carbohidrați și proteine) sunt modificați în decursul degradării la produși care formează miezul central al substanțelor humice. Astfel biopolimeri ca lignina, molecule parafinice, melanina, cutina sunt transformați selectiv dând naștere precursorilor, cu masă moleculară mare ai huminei. Oxidări ulterioare ale acestor materiale conduc la creșterea numărului funcțiunilor cu oxigen iar procesul de degradare continuă până când moleculele devin mai mici și suficient de bogate în oxigen pentru a se dizolva atât în acizi cât și în baze.

O altă ipoteză are la bază ideea că biopolimerii vegetali sunt degradați în prima fază la molecule mici după care acestea sunt repolimerizate pentru a forma substanțe humice. În acest sens s-a ajuns la concluzia că polifenolii sintetizați de către fungi și alte microorganisme împreună cu cei rezultați din degradarea oxidativă a ligninei suferă polimerizări oxidative. Drept urmare, acidul fulvic (fig. 2.7) poate fi considerat precursorul acidului humic și al huminei.

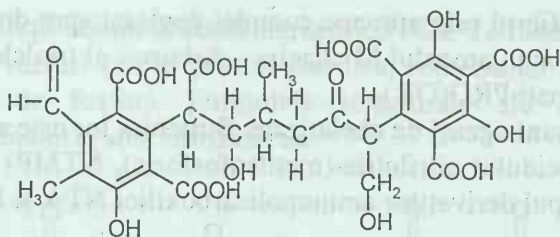


Fig. 2.7. Acidul fulvic

Astăzi se admite că ambele căi pot fi prezente în rocile umede ca și în mediul acvatic în general. Apele naturale venind în contact cu substanțele humice precum și cu alte produse intermediare de descompunere din soluri le dizolvă. Procesul de dizolvare este mult mai intens dacă apele sunt acide.

Substanțele humice în mod obișnuit sunt clasificate pe baza solubilității lor:

- dacă materialul ce conține substanțele humice este extras cu baze puternice iar soluția rezultată este acidulată, produsul (1) este un reziduu vegetal neextractibil numit **humină**;
- materialul (2) care precipită din extractul acidulat se numește **acid humic**;
- materialul organic (3) care rămâne în soluția acidulată este numit **acid fulvic**.

Substanțele humice sunt polielectroliți macromoleculari cu masă moleculară mare cuprinsă între câteva sute, pentru acidul fulvic până la zeci de mii pentru acidul humic și fracțiunile de humină. Aceste substanțe conțin un schelet de atomi de carbon cu caracter aromatic ridicat și cu un procent mare din greutatea moleculară, reprezentat de grupele funcționale dintre care majoritatea conțin oxigen. Cele mai importante grupări funcționale ce conțin oxigen corelat cu numărul mediu al lor (mmol grupare funcțională per g material humic) sunt:

- carboxil 2-6;
- OH fenolic 1-4;
- OH alcoolic 1-4;
- carbonil (cetone și chinone) 2-6;
- metoxi $-\text{OCH}_3$ 0,2-1.

Aceste grupări funcționale hidroxil sunt răspunzătoare de reacțiile specifice ale substanțelor humice cu elemente anorganice ca și cu alte molecule organice din sistemele sol-apă. De asemenea, aceste grupări funcționale sunt principalii responsabili de proprietățile de schimbători de ioni ale solurilor și sedimentelor.

Analiza diverselor substanțe humice (termenii humină, acid humic, acid fulvic nu se referă la un singur compus ci la o întreagă gamă de compuși

asemănători) a indicat compoziția elementală a acestora, compoziție ce variază între limitele:

carbon 45 – 60%	oxigen 30 – 45%
hidrogen 3 – 6%	azot 1 – 5%
sulf 0 – 1 %	alte elemente anorganice (cenușa) 0,5 – 5%

Deoarece frecvent conținutul în carbon este apropiat de 60% se folosește un factor de aproximare de 1,7 pentru a transforma valoarea masică a carbonului organic (CO) în materie organică (HO). Același factor este folosit pentru formele organice ale carbonului din apă și sol, altele decât material humic. Pentru exemplu, dacă concentrația carbonului organic dizolvat, identificat în apele unui lac este de $1,95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, conținutul de substanță organică dizolvată (MOD) poate fi aproximat la $3,31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Așa cum indică denumirea lor, substanțele humice sunt acizi. Caracterul lor acid este determinat de grupările carboxil și fenolice din moleculă. Valorile pK_a pentru grupările carboxil variază între 2,5 și 5 dependent de atomii cu caracter electronegativ aflați în vecinătate. În cazul grupărilor fenolice, valorile pK_a sunt în jur de 9-10. Din aceste motive grupările carboxil sunt acizi suficient de puternici pentru a exista sub formă deprotonată la dizolvarea în concentrații mici a acizilor humici în apă. Când apa este slab tamponată deoarece ea a pierdut alți acceptori de protoni, ca de exemplu, ionii de carbonat acid, materialele humice dizolvate pot acidula apa astfel încât aceasta ajunge la valori tipice ale pH -ului între 5,5-6,5.

O altă proprietate a substanțelor humice dizolvate în apă privește proprietatea lor de a reacționa cu metalele prin formare de legături ionice sau covalente. Legarea metalului se poate produce prin chelatizare între grupările carboxil și hidroxil fenolice (a) prin chelatizare între două grupări carboxil (b) sau ca și complex metalic cu gruparea carboxil (c), figura 2.8.

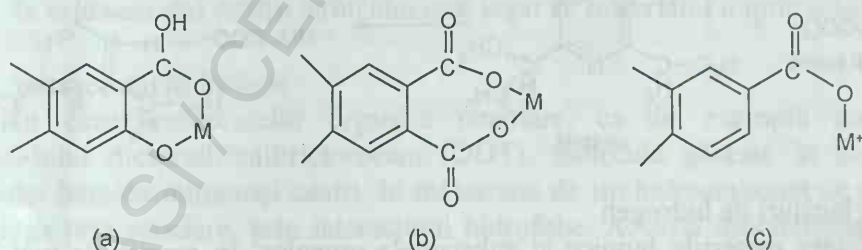


Fig. 2.8. Legarea unui ion metallic M^{2+} de către substanțele humice

Studierea complexilor cu ajutorul rezonanței magnetice nucleare (RMN) a demonstrat că în cazul prezenței în moleculă a două grupări carboxil adiacente complexarea cu metalul se produce între acestea (model b, fig. 2.8).

În ceea ce privește legarea cationilor, acizii humici leagă cel mai puternic cationii de fier și aluminiu și cel mai slab cationul de magneziu. Sunt

intermediare ca tărie legăturile realizate cu cationi comuni ca Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} .

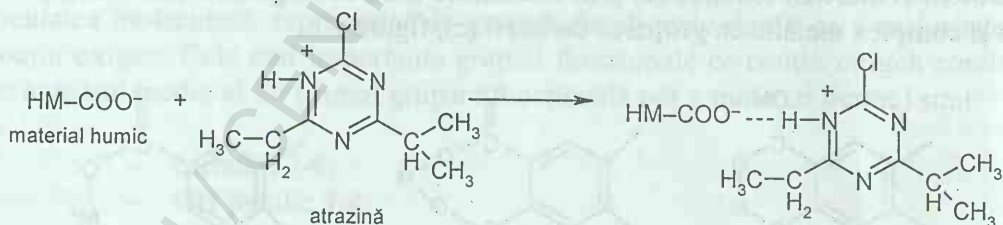
Rolul jucat în apele naturale de către complexii solubili ai metalelor cu acid fulvic nu este încă bine cunoscut. Ei sunt probabil cei care mențin în soluție unii dintre ionii metalelor tranzitionale, importanți din punct de vedere biologic, fiind implicați în special în solubilizarea și transportul ionilor de fier. Formarea compusului galben acid fulvic – ioni de fier este întâlnit des și este asociat cu culoarea apei.

Descoperirea în apă în jurul anilor 1970 a trihalometanilor (THMs) de tip cloroform, dibromoclorometan a declanșat o atenție deosebită pentru substanțele humice din mediu. Astăzi se acceptă că aceste substanțe, potențial cancerigene se formează din substanțele humice în procesul de tratare prin clorinare al apelor pentru potabilizare. Formarea acestor THMs poate fi redusă prin îndepărtarea de cantități cât mai mari de substanțe humice din apă înainte de clorinarea acesteia.

Substanțele humice au capacitatea de a reacționa cu numeroși derivați organici apăruiți în apă și sol prin activitățile antropogenice. Un prim exemplu îl constituie interacțiunea lor cu pesticidele. Această interacțiune se produce prin mai multe mecanisme, realizându-se fie interacțiuni puternice (vezi mai jos), fie slabe datorate legăturilor de tip van der Waals:

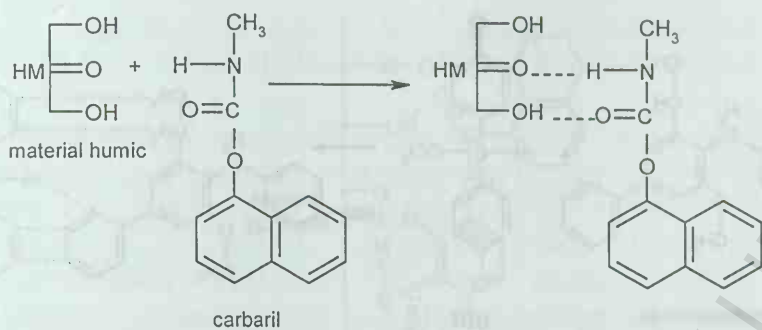
- reacție între specii încărcate pozitiv și specii de compuși humici încărcate negativ (compuși realizați prin forțe electrostatice).

Ierbicidul atrazină folosit curent în agricultură, datorită atomilor de azot din inelul tiazinic, în condițiile de mediu, $\text{pH} < 8$, este încărcat pozitiv în urma protonării unuia din atomii de azot din inel. Sub această formă reacționează cu gruparea carboxil a materialului humic ($\text{HM}-\text{COO}^-$):



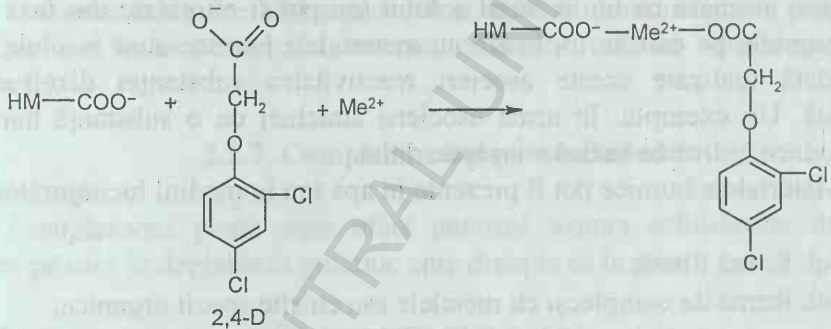
- legături de hidrogen

Între materiile humice și substanțele organice, în reacția de mai jos un pesticid carbamic, este posibilă formarea de legături de hidrogen în care sunt implicați atomii de oxigen și azot ai grupelor funcționale din materia humică respectiv din molecula pesticidului.



- legături de tip sare sau schimb cu ligandul

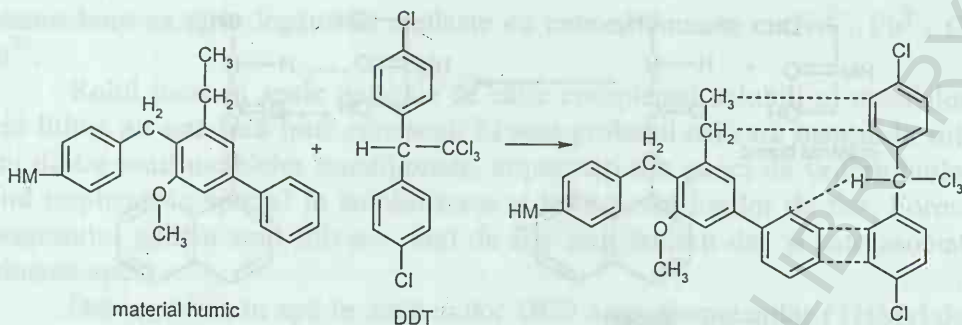
Dacă se ia drept exemplu un ierbicid și anume acidul 2,4-dicloro-fenoxiacetic (2,4-D), la *pH* apropiat de neutru, deci între 6-8. Ierbicidul poate fi prezent în soluție sub forma deprotonată la gruparea sa carboxil, la fel ca și carboxilul din molecula compusului huminic. Un metal tranzițional sau chiar un cation comun, cum este Ca^{2+} , este capabil să formeze o punte metalică sau o legătură tip sare:



În urma acestei reacții ierbicidul este legat de materialul humic solubil.

- interacțiuni hidrofobe

În cazul moleculelor organice nepolare, ca de exemplu molecula insecticidului diclorodifeniltricloroetan (DDT), molecula găsește în molecula substanței humice numeroși centri, în majoritate de tip hidrocarbonat de care se poate lega prin asociere, prin interacțiuni hidrofobe. Această asociere implică o pierdere netă de energie deoarece molecula organică hidrofobă, relativ mică, dezorganizează ordinea structurală a solventului, apă, în timpul mișcării sale din faza apoasă către substanța humică.



Combinarea tuturor acestor factori contribuie la legarea organicului solubil de substanțele humice. Pentru majoritatea moleculelor organice mici, neutre, prezente în apă comportamentul este influențat de materialul humic aflat fie dizolvat, fie sub formă de particule. Evident că la realizarea interacțiunilor de tipul celor prezentate trebuie ținut seama de factorii de mediu ca pH-ul soluțiilor și tăria ionică.

În urma proceselor de legare, substanțele organice pot fi legate în faza apoasă prin asociere cu un material solubil sau pot fi eliminate din faza apoasă dacă agregatele pe care le formează cu materialele humice sunt insolubile. Mai mult, odată realizate aceste asocieri reactivitatea substanței dizolvate este modificată. Un exemplu: în urma asocierii atrazinei cu o substanță humică se poate produce hidroliza bazică a insecticidului.

Materialele humice pot fi prezente în apă sau în mediul înconjurător:

- sub formă liberă;
- sub formă de complecși cu metalele sau cu alte specii organice;
- în asociere cu alte solide în sistemele sol/apă sau sedimente/apă. În acest caz o asociere particulară este cea cu mineralele argiloase (*clay mineraleles*). Legăturile la suprafață se realizează prin interacțiuni specifice între metale (Al^{3+} , Fe^{3+}) și suprafața mineralului respectiv, și metale (Ca^{2+} , Al^{3+}) din soluții adiacente și moleculele substanței humice ca și legături slabe de hidrogen (fig. 2.9).

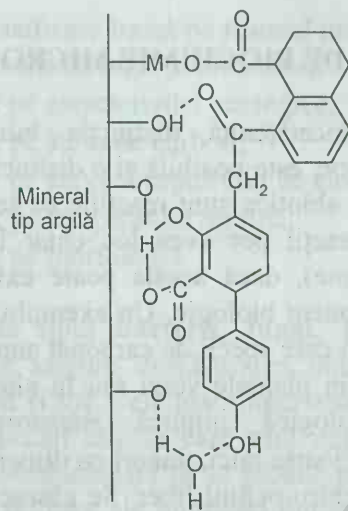
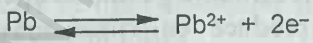


Fig. 2.9. Tipuri de interacțiuni prezente în complexul mineral argilos – substanță humică

Deoarece atât mineralul argilos cât și materialul humic expun pe suprafața lor grupări net încărcate negativ, interacțiunile electrostatice simple nu pot juca niciun rol.

2.2.7. Complexarea și procesele redox

Complexarea poate avea efect puternic asupra echilibrelor de oxido-reducere pe care le deplasează puternic spre dreapta ca în cazul:



Prin aceasta, concentrația metalului scade foarte mult. Poate, mult mai importantă este o autoprotejare a metalului realizată prin oxidare:

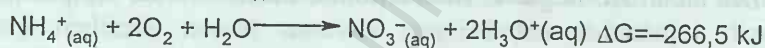


Astfel, multe metale se învelesc cu un strat de oxid, carbonat sau altă specie insolubilă care îl protejează de viitoare reacții chimice. Exemple de materiale care se autoprotejează sunt cupru, aluminiu, fier. Un agent de chelatare, în contact cu un astfel de metal poate produce o deprotejare prin înlăturarea succesivă a stratului de protecție expunând astfel metalul la coroziune. Pentru a împiedica ca agenții de chelatare din apele reziduale să producă o creștere a coroziunii instalațiilor, în efluenți se adaugă metale grele.

2.3. NOȚIUNI DE BIOCHIMIE MICROBIANĂ A APEI

Așa cum este încetățenită distincția între procesele din mediul înconjurător *abiotic* și *biotic*, este posibilă și o distincție între reacțiile abiotice și reacțiile biotice. Reacțiile abiotice sunt reacțiile ce se produc cu mijloace fizice și/sau chimice. Aceste reacții pot avea loc chiar într-un mediu steril (lipsit complet de microorganisme), dacă acesta poate exista. Reacțiile biotice sunt reacțiile care au un component biologic. Un exemplu tipic de reacție biotică din mediu este fotosinteza prin care specii de carbonat anorganic sunt transformate în forme de carbon organic în plantele verzi sau în alte organisme. În numeroase cazuri, componenta biologică implică *microorganisme*; biota clasifică microorganismele ca fiind foarte mici, uneori cu dimensiuni în domeniul μm și în mod frecvent invizibile pentru ochiul liber. Se găsesc în număr mare și aproape pretutindeni, în apă, în sol și chiar în aer.

Microorganismele joacă un rol esențial în facilitarea a numeroase reacții chimice care se produc în mediul înconjurător natural. Un exemplu clasic este procesul prin care ionul de amoniu este transformat printr-un proces de oxidare în ionul nitrat, în apă sau în sol (proces de nitrificare):



Așa cum se poate observa, dată fiind valoarea entalpiei libere, procesul este favorizat din punct de vedere termodinamic. În plus, așa cum se știe, o soluție apoasă ce conține ion de amoniu este stabilă cinetic în prezența aerului și poate fi menținută la temperatura mediului ambiant timp de câțiva ani fără o oxidare apreciabilă. Acest lucru nu este posibil în apele naturale sau în sol în care oxidarea ionului NH_4^+ se produce cu viteză măsurabilă datorită procesului oxidativ mediat de microorganisme. În cazul procesului de nitrificare acestea sunt specii bacteriene de *Nitrosomonas* și *Nitrobacter* care folosesc ionul de amoniu ca substrat pentru metabolismul lor. Într-un mediu aerob, în prezența acestor bacterii, amoniu este oxidat ușor la nitrat, de obicei în câteva zile.

2.3.1. Clasificarea microorganismelor

Organismele care plutesc liber în apă sunt cuprinse sub denumirea de **plancton**. Acesta este subîmpărțit în **fotoplancton** având în componență plante, respectiv **zooplancton** (componenți animali). Microorganismele care există în, sau pe sedimentul de pe fundul apelor sunt componente ale *bentosului*. La rândul său, mediul extern reprezentat de către sol este gazdă pentru numeroase comunități de microorganisme.

Există mai multe sisteme de clasificare a microorganismelor din apă și din sol:

- sistem de clasificare bazat pe *filumul* microorganismului (*bacterii, fungi, actinomicete, alge, protozoare*);
- sistem bazat pe caracteristici ecologice;
- sistem bazat pe sursa de carbon;
- sistem bazat pe sursa acceptorului de electron;
- sistem bazat pe temperatura optimă;
- sistem bazat pe morfologie.

Microorganisme, de tipul **bacterii, fungi, protozoare și alge**, sunt catalizatori vii capabili să asigure desfășurarea unui mare număr de reacții chimice ce se produc în apă și sol. Cele mai importante reacții se produc însă, în apă. Sunt importante în special cele în care sunt implicate substanțe organice. Acestea sunt procese oxido-reducătoare ce se produc prin intermediul bacteriilor. Algele reprezintă produse primare ale biomasei din apă. Microorganismele sunt responsabile de formarea a numeroase sedimente și depozite minerale. Au, de asemenea, rol în tratamentul secund al apelor reziduale. În același timp, prezența microorganismelor patogene în apa potabilă este răspunzătoare de majoritatea epidemiilor de febră tifoidă, holeră, diverse enterotoxicoze.

Microorganismele sunt clasificate în două categorii mari: **procariote și eucariote**. Termenii procariote și eucariote țin seama în principal de diferențele dintre modul de diviziune al celulelor. Diferența fundamentală o constituie faptul că celulele eucariote (plante, fungi, animale) conțin un nucleu, nucleu care lipsește la celulele procariote (tipice bacteriilor). Conceptul de procariote definește organismele unicelulare, care sub raport ultrastructural relevă existența unui **nucleoid** (zonă nucleară) situat aproximativ central, lipsit de membrana (anelopă) perinucleară. Această zonă nucleară conține ADN strâns spiralat, asociat cu unele proteine bazice de tipul histonelor și constituie materialul genetic al celulei. Diviziunea celulară este mitotică.

Celula eucariotă prezintă o ordine internă riguroasă și o compartimentare realizată de un sistem de endomembrane care delimitează organele citoplasmatică și permite funcționarea lor.

Alte diferențe între cele două clase de organisme include localizarea respirației celulare însemnând procesele de fotosinteză, de motilitate și de reproducție. Toate clasele de microorganisme produc **spori**, corpi inactivi metabolic care se formează și supraviețuiesc într-o stare de repaus în cazul condițiilor adverse până când apar condiții favorabile pentru dezvoltarea lor.

Fungii, protozoarele și bacteriile (cu excepția bacteriilor și a protozoarelor fotosintetizante) sunt clasificate drept reductori care scindează compuși chimici la specii mult mai simple extrăgând în același timp energia necesară pentru creștere și metabolismul propriu. Algele sunt clasificate drept producători deoarece utilizează energia luminoasă și o depozitează sub formă de energie chimică. În absența luminii solare algele utilizează totuși energie chimică pentru nevoile metabolice. Din acest motiv bacteriile, protozoarele și fungii pot fi

considerați drept catalizatori din mediul înconjurător în timp ce algele funcționează ca celule solare de combustie acvatice.

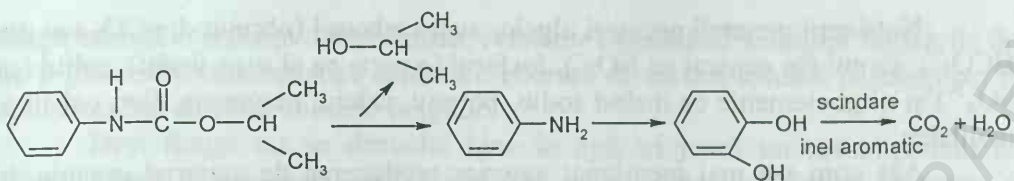
Toate microorganismele pot fi clasificate funcție de sursa de energie și sursa de carbon pe care o utilizează în: chemoheterotrofe, chemoautotrofe, fotoheterotrofe și fotoautotrofe (tabelul 2.3). **Organismele chemotrofe** utilizează energia chimică derivată din reacțiile de oxido-reducere ale speciilor chimice anorganice simple pentru a-și asigura nevoile energetice proprii.

Tabelul 2.3.

Clasificarea microorganismelor

Sursa de energie Sursa de carbon	Chimică	Fotochimică (lumina)
Materia organică	Chemoheterotrofe Toți fungii și protozoarele, majoritatea bacteriilor folosesc surse organice atât pentru energie cât și pentru carbon	Fotoheterotrofe Unele bacterii specializate care folosesc fotoenergia dar sunt dependente de materia organică ca sursă de carbon
Carbon anorganic	Chemoautotrofe Folosesc CO_2 pentru biomasă și oxidează substanțe ca H_2 (<i>Pseudomonas</i>), NH_4^+ (<i>Nitrosomonas</i>), S (<i>Thiobacillus</i>) pentru energie	Fotoautotrofe Alge și bacterii fotosintetice inclusiv cianobacterii care folosesc energia luminoasă pentru a transforma CO_2 (HCO_3^-) în biomasă prin fotosinteză

Fototrofele folosesc energia luminoasă prin fotosinteză iar **heterotrofele** obțin carbonul propriu de la alte organisme, respectiv folosesc drept sursă de carbon compuși organici presintetizați. Aceste organisme sunt degradatori sau consumatori ai altei materii vii – resturi de plante și animale din sol ca și a numeroase materiale reziduale organice. Categoria heterotrofelor include fungi, actinomicete, protozoare și cele mai multe bacterii. Aceste microorganisme specifice sunt, de asemenea, importante pentru acțiunea lor de degradare a unor compuși organici sintetici cum sunt de exemplu pesticidele. Un exemplu îl constituie degradarea insecticidului carbamic izopropil-N-fenil carbamat sub acțiunea a numeroase specii bacteriene, ca de exemplu specii de *Arthrobacter*:



Organismele autotrofe folosesc dioxidul de carbon și ionii de carbonat pentru a-și asigura carbonul propriu.

Microorganismele acvatiche tind să crească la suprafață. Multe dintre ele pot crește pe materialul solid care este suspendat în apă sau este prezent sub formă de sedimente. O gamă largă de bacterii acvatiche tipice există ca populații la suprafața apei și la interfața apă-aer. Bacteriile de acest tip sunt diferite de cele care sunt prezente în apă și pot avea un caracter celular hidrofob. Evident că aceste microorganisme aflate în contact cu aerul necesită, pentru desfășurarea proceselor metabolice proprii, acumularea la interfață a nutrienților sub formă de lipide (uleiuri, grăsimi), polizaharide și proteine. Când la suprafață apar brusc bășicuțe, bacteriile prezente la interfața aer-apă pot fi încorporate în aerosolii picăturilor de apă și purtate de vânt. Aceasta constituie o cale de transmitere la plante a bolilor cauzate de microorganisme.

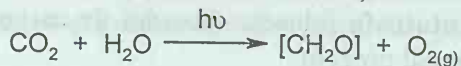
2.3.1.1. Alge

Algele pot fi considerate în general ca organisme microscopice care subzistă pe nutrienți anorganici și produc substanța organică din dioxid de carbon prin fotosinteză. Cele patru clase de alge unicelulare importante pentru chimia mediului sunt următoarele:

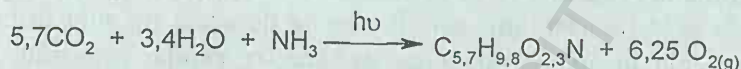
- **Chrysophyta** ce conține pigmenți care le conferă acestor organisme o culoare galben-verde sau brun-aurie. Sunt prezente atât în apele naturale cât și în sistemele marine. Ele depozitează hrana sub formă de carbohidrați sau uleiuri. Cele mai cunoscute sunt diatomeele caracterizate prin conținut de siliciu în pereții celulari.
- **Chlorophyta** cu denumirea comună de alge verzi sunt responsabile pentru cea mai mare parte din productivitatea primară a apelor proaspete.
- **Pyrrophyta**, cunoscute ca dinoflagelate, sunt motile având o structură care le permite mișcarea în apă ceea ce le conferă caracteristici proprii protozoarelor. Pyrrophyta se găsesc atât în apele marine cât și în cele naturale din mediu. Unele specii, *Gymnodinium* și *Gonyaulax* eliberează toxine.
- **Euglenophyta** posedă caracteristici proprii plantelor și animalelor. Deși sunt capabile de fotosinteză, aceste alge nu sunt exclusiv fotoautotrofe. Folosesc biomasă din alte surse pentru a-și asigura cel puțin o parte din nevoile de carbon.

Nutrienții generali necesari algelor sunt carbonul (obținut din CO_2 sau din HCO_3^-), azotul (în general ca NO_3^-), fosforul (o parte ca și *orto*-fosfat), sulful (ca SO_4^{2-}) și oligoelemente ce includ sodiu, potasiu, calciu, magneziu, fier, cobalt și molibden.

Așa cum s-a mai menționat anterior producerea de material organic de către alge prin fotosinteză este reprezentată de reacția:



Formula generală pentru algele *Chlorella* este $\text{C}_{5,7}\text{H}_{9,8}\text{O}_{2,3}\text{NP}_{0,06}$. folosind această formulă (excluzând fosforul) ecuația generală pentru sinteza biomasei de către alge prin fotosinteză este:



În absența luminii, algele metabolizează materia organică în același mod cum o fac organismele nefotosintetizante. Pe această cale, algele își satisfac necesitățile metabolice folosind energia chimică înmagazinată în depozitele de amidon sau lipide sau chiar prin consumarea propriei protoplasme. În absența fotosintezei procesele metabolice consumă oxigen, astfel că în timpul orelor de întineric un sistem acvatic cu o creștere greoaie a algelor poate ajunge lipsit de oxigen.

Producerea de către alge prin biosinteză a unor cantități moderate de biomasă este benefică pentru alte organisme prezente în sistemul acvatic. În aceleași condiții însă, creșterea algelor poate produce metaboliți care sunt responsabili de mirosul și eventual toxicitatea apei.

Un aspect interesant al creșterii planctonului oceanic, inclusiv a algelor este faptul că se produce o creștere a nivelului micronutrienților metabolici rezultând o concentrație scăzută a metalelor esențiale în apele marine de suprafață. În unele cazuri, concentrația scăzută a nutrienților metalici limitează viteza reacției de fotosinteză în apele marine. În apa marină există și microorganisme care cresc bioavabilitatea nutrienților metalici și accelerează ciclul lor în apă prin eliberarea de agenți puternici de chelatizare și catalizarea reacțiilor de oxido-reducere. Acestea determină trecerea nutrienților metalici în forme mult mai solubile și mai disponibile.

2.3.1.2. Fungi

Unii fungi sunt simpli, de exemplu drojdiile microscopice unicelulare, în timp ce alți fungi sunt forme mari, cum ar fi ciupercile. Structurile microscopice filamentoase ale fungilor sunt în general mult mai mari decât cele ale bacteriilor. Sunt organisme aerobe (necesită oxigen) și în general pot prospera în condiții mult mai acide decât bacteriile. De asemenea, sunt mult mai toleranți decât bacteriile la concentrații mari de ioni ai metalelor grele.

Probabil cea mai importantă funcție a fungilor în mediul înconjurător este legată de scindarea celulozei din lemn și alte materiale vegetale. Legat de aceasta,

fungii secretă o enzimă extracelulară, *celuloza* capabilă să scindeze legăturile de tip β -glicozidic caracteristice celulozei. Hidrații de carbon solubili rezultați pot fi apoi absorbiți de către celulele fungilor.

Deși fungii nu se dezvoltă bine în apă, ei joacă un rol important în determinarea compoziției apelor naturale și a apelor reziduale deoarece o cantitate importantă din produșii lor de descompunere pot ajunge în apă (vezi materialele humice care pot interacționa cu ionii de hidrogen și cu ionii metalici).

2.3.1.3. Protozoare

Protozoarele sunt organisme microscopice constând dintr-o singură celulă eucariotă. Numeroase tipuri de protozoare sunt clasificate pe baze morfologice (structură fizică), mijloace de locomoție (flageli, cili, pseudopode), prezența sau absența cloroplastelor, prezența sau absența învelișului, abilitatea de a forma ciste și abilitatea de a forma spori. Unele protozoare conțin cloroplaste și sunt fotosintetizante.

Protozoarele au un rol relativ redus în procesele biochimice din mediu dar au o importanță semnificativă pentru mediul acvatic și sol din următoarele motive:

- unele boli umane grave ce includ malaria, boala somnului și unele tipuri de dizenterii sunt cauzate de protozoare care sunt paraziți pentru organismul uman;
- protozoarele parazite pot produce slăbirea și uneori chiar boli fatale la șeptelurile de vite și la animalele sălbatice;
- depozite mari calcaroase (CaCO_3) s-au format prin depozitarea cochiliilor grupului protozoarelor numit *foramifera*;
- sunt active în oxidarea și degradarea biomasei, în special în tratamentul de epurare a apelor uzate;
- pot afecta bacteriile active în biodegradarea unor substanțe atacând celulele bacteriene.

Una dintre cele mai periculoase protozoare acvatice ale zilelor noastre este *Pfiesteria piscicida*, un organism fotosintetic monocelular care a distrus în jurul anilor 1990 peștii din numeroase râuri din centrul Americii de Nord. Înflorirea protozoarului în aceste râuri a fost atribuită prezenței unui exces de azot și fosfor în apă, provenit din apele uzate și din fermele de creștere a porcilor. Excesul de nutrienți a condus la o creștere excesivă a algelor și la eutroficare.

2.3.1.4. Bacterii

Bacteriile sunt microorganisme procariote care au fie formă de vergea (bacilii), fie formă sferică (cocci) sau spiralată (vibrioni, spirili, spirochete).

Celulele bacteriene pot apare individual sau cresc în formă de grupuri ce conțin de la două până la milioane de celule individuale. Caracteristic majorității bacteriilor este peretele celular semirigid. Mișcarea este asigurată prin intermediul flagelilor iar multiplicarea prin fuziune binară în care fiecare din cele două celule fiice este genetic identică cu celula părinte. Ca și alte microorganisme bacteriile produc spori.

Activitatea metabolică a bacteriilor este influențată puternic de dimensiunile lor mici (0,3 – 50 μm). Raportul suprafață/volum în cazul bacteriilor este foarte mare astfel că interiorul celulei bacteriene este ușor accesibil substanțelor chimice din mediul înconjurător. Bacteriile excretă exoenzyme care scindează diverșii componenți solizi ai hranei la componente ușor solubile care pot penetra peretele celulei bacteriene unde procesul de digestie este complet.

Bacteriile pot fi divizate în două categorii mari: autotrofe și heterotrofe. **Bacteriile autotrofe** nu sunt dependente pentru creștere de prezența materialului organic și prosperă într-un mediu anorganic. Folosesc dioxidul de carbon și alte specii de carbonat ca surse de carbon. Bacteriile pot folosi diverse surse de energie, dependent de specie. De multe ori, necesarul suplimentar de energie este asigurat prin reacții biochimice. Un exemplu este bacteria autotrofă *Gallionella*. În prezența oxigenului aceste bacterii cresc într-un mediu format din clorură de amoniu, fosfați, săruri minerale, dioxid de carbon (ca sursă de carbon) și sulfură de fier (II) solidă, ca sursă de energie. Se crede că ecuația producătoare de energie pentru această specie este următoarea:



Pornind de la materiale anorganice simple, bacteriile autotrofe trebuie să sintetizeze toate substanțele necesare vieții lor, substanțe unele cu structură complexă cum sunt proteinele bacteriene, enzimele bacteriene.

În consecință, bacteriile autotrofe sunt implicate în numeroase transformări geochimice.

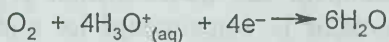
Bacteriile heterotrofe depind de compușii organici atât pentru asigurarea energiei lor cât și pentru asigurarea necesarului de carbon pentru formarea biomasei. Sunt mult mai răspândite decât bacteriile autotrofe.

Bacteriile heterotrofe sunt microorganisme primare responsabile pentru scindarea poluanților organici din apă și a deșeurilor organice din procesele de tratament biologic al apelor reziduale. Unele bacterii sunt capabile de fotosinteză pentru a suplimenta energia și carbonul. Cele mai comune sunt cianobacteriile despre care inițial s-a crezut că ar fi alge, motiv pentru care au fost numite alge albastru-verzi. Cianobacteriile se dezvoltă foarte mult în condiții proprii apelor menționate mai sus și pot duce la un gust și miros neplăcut al apei. Prezența lor și în apele de suprafață le face pe acestea improprie pentru consum.

O altă clasificare sistematică pentru bacterii ține seama de necesitățile lor de oxigen molecular, respectiv este aplicabilă microorganismelor care pot facilita

reacții redox. Degradarea materiei organice în sedimentele din lacuri, din solul pădurilor, din depozitele pentru reziduii solide și din apele reziduale se produce prin procese oxidative ce au loc secvențial, în mai multe trepte.

Bacteriile aerobe astăzi numite curent **bacterii oxice** necesită oxigen fie sub formă gazoasă, fie dizolvat în apă ca acceptor de electroni pentru reacțiile lor oxidative. În proces, oxigenul este redus iar ionii de hidroniu sunt consumați:



Pentru ca speciile aerobe să fie active, mediul trebuie să fie în contact cu un supliment de oxigen respectiv de aer. Când transferul de aer este limitat iar oxigenul începe să crească, organismele strict aerobe nu sunt capabile să mai funcționeze mult timp.

Bacteriile anaerobe sau **bacteriile anoxice** funcționează în absența completă a oxigenului molecular. În mod frecvent oxigenul molecular este chiar toxic pentru bacteriile anoxice. Toxicitatea oxigenului se datorează absenței citocromilor și a *catalazei* ceea ce conduce la acumulare de peroxid de hidrogen toxic.

Microorganisme anaerobe au capacitatea de a realiza oxidări în absența oxigenului molecular, în locul acestuia folosind alte specii sărace în electroni, ca de exemplu ionul sulfat care acceptă electroni de la substratul redus:



Aceste bacterii anoxice prezintă interes crescut datorită capacității lor de a degrada deșeurile organice.

A treia clasă de bacterii, **bacteriile facultative** folosesc oxigen liber atunci când acesta este accesibil și alte substanțe ca acceptori de electroni (oxidanți) când oxigenul molecular nu este disponibil. În mod obișnuit substituienții oxigenului în apă sunt ionii nitrat și sulfat.

Dacă până în ultimii ani cea mai mare atenție se acorda în cazul bacteriilor din apă celor prezente în apele proaspete, astăzi se acordă o atenție tot mai mare bacteriilor marine incluzându-le pe cele din sedimentele oceanelor. Un nou tip de *actinomicetă* numită *Salinospora* a fost găsită ca „înflorind” în sedimentele oceanice în condiții de întuneric, frig, presiune și salinitate ridicate. Se așteaptă ca în cazul acestei actinomicete, ca și în cazul actinomicetelor din familiile prezente în solul și apele proaspete, acestea să constituie potențiale surse de noi antibiotice sau chiar de medicamente anticanceroase.

2.3.1.5. Metabolismul bacterian

Bacteriile obțin energia și materialul de bază necesar proceselor lor metabolice și reproducției prin intermediul reacțiilor chimice. În consecință, bacteriile sunt implicate în numeroase procese biogeochimice din apă și din sol.

Prin aceasta sunt implicate în numeroase cicluri ale elementelor din natură (carbon, oxigen, azot, sulf etc.), sunt implicate în formarea a numeroase depozite minerale, inclusiv unele de fier și magneziu. La scară mai redusă, unele dintre aceste depozite se formează prin acțiunea bacteriilor din sisteme apoase naturale sau chiar și în canalele (conductele) folosite pentru transportul apei.

Ca și orice metabolism al unui organism viu, metabolismul bacterian cuprinde două părți **catabolism** sau metabolismul producător de energie prin scindarea biomacromoleculelor la constituenții lor simpli, monomerici (monozaharide, aminoacizi, acizi grași) și **anabolism** sau metabolismul de sinteză prin care moleculele mici sunt asamblate într-o moleculă mare (proteine, celuloză, amidon, acizi nucleici).

Din punct de vedere al metabolismului lor, bacteriile se deosebesc prin modul în care este direcționat acceptorul terminal de electron din catena de transport a electronului. Dacă acceptorul terminal de electron este oxigenul molecular, procesul este numit **respirație oxică**. Dacă acceptorul este o altă specie reductibilă, ca de exemplu SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- sau Fe(III) procesul este numit **respirație anoxică**. Astfel, *Desulfovibrio* bacteria transformă SO_4^{2-} în H_2S , *Methanobacterium* reduce HCO_3^- la CH_4 iar altele reduc NO_3^- la NO_2^- , N_2O , N_2 sau NH_4^+ .

Ca și în cazul tuturor organismelor vii reacțiile chimice proprii metabolismului bacterian sunt catalizate de enzime. Acțiunea acestora este guvernată de aceeași parametri generali și anume:

- activitatea enzimelor crește liniar cu concentrația substratului până la o anumită valoare care reprezintă valoarea de saturație a activității enzimatic (fig. 2.10). Deasupra acestei concentrații, creșterea nivelului substratului nu determină o creștere a activității enzimei;

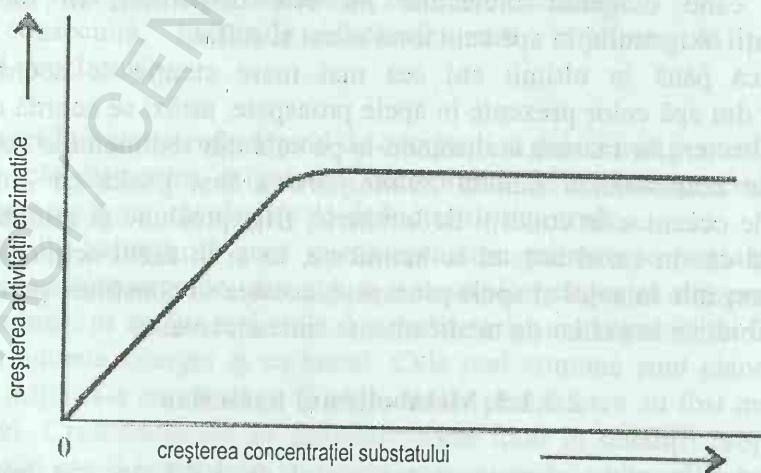


Fig. 2.10. Dependența activității unei enzime de concentrația substratului bacterian

- temperatura influențează atât activitatea enzimatică cât și creșterea și metabolismul bacterian (fig. 2.11), curba de reprezentare grafică având aceeași alură pentru ambele.

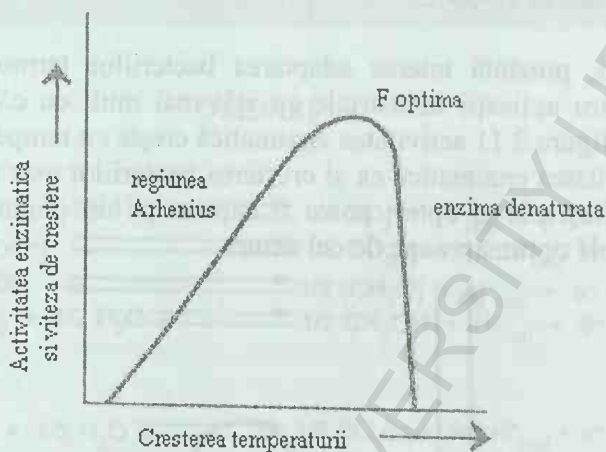


Fig. 2.11. Activitatea enzimatică în funcție de temperatură

Se poate observa că după un interval de temperatură relativ mic, diagrama activitate enzimatică funcție de temperatură, de fapt reciproca temperaturii absolute, $1/T$ este liniară (o diagramă Arrhenius). Relația lui Arrhenius:

$$\ln k = -E_a/RT + \text{constantă}$$

corespunde creșterii vitezei de creștere microbiană odată cu temperatura. Curba indică un maxim de creștere funcție de temperatura care se menține pe intervalul de temperatură optimă după care, după temperatura maximă, se înregistrează o scădere bruscă. Aceasta se datorează distrugerii enzimei prin denaturare, la o temperatură mai ridicată dar nu cu mult față de cea optimă.

Temperatura optimă este diferită pentru diferite bacterii. Funcție de intervalul în care dezvoltarea bacteriilor este optimă, acestea sunt clasificate astfel:

- **Bacterii psychrophile** există pe un interval situat între -8°C și 20°C optimul fiind în jur de $12-15^{\circ}\text{C}$. Această existență a vieții chiar și sub temperatura de înghețare a apei este posibilă datorită prezenței în mediu a unor săruri, cum este de exemplu, clorura de sodiu.
- **Bacterii mezophile** se dezvoltă între $15-45^{\circ}\text{C}$. În cazul lor s-a constatat că prin răcire rapidă în condiții de umiditate sunt distruse parțial (șoc de răcire).

- *Bacteriile thermophile* se dezvoltă cel mai bine la temperaturi între 45-60°C. Se găsesc în mediul tropical și asociate cu situații cum ar fi producția de compot.
- *Bacterii psychrotrophe* care se pot dezvoltă încă de la 0-5° dar maximum este atins la 25-30°C.

Astăzi, prezintă interes adaptarea bacteriilor termofile și a enzimelor acestora pentru aplicații industriale cu atât mai mult cu cât, așa cum se poate constata din figura 2.11 activitatea enzimatică crește cu temperatura.

Activitatea enzimatică ca și creșterea bacteriilor este dependentă și de pH (fig. 2.12). Deși pH-ul optim poate fi cuprins pe un domeniu, totuși enzimele tipice au un pH optim aproape de cel neutru.

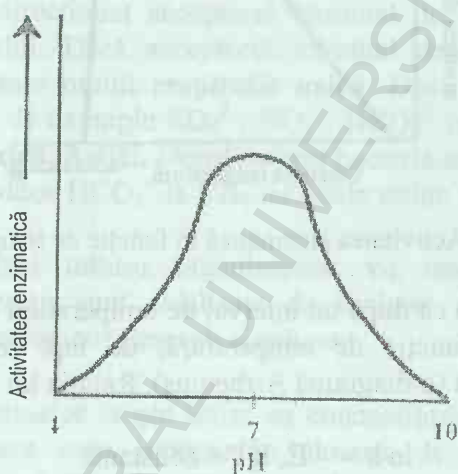


Fig. 2.12. Activitatea enzimatică și creșterea bacteriilor în funcție de pH

La valori de pH extreme, enzimele sunt denaturate. Pentru unele bacterii, ca de exemplu, cele care generează acid sulfuric, prin oxidarea sulfurilor sau cele care produc acizi organici prin fermentarea materialului organic, pH-ul optim este situat în domeniu net acid.

Procesele metabolice prin care bacteriile își obțin energie implică reacții de oxido-reducere. În tabelul 2.4 sunt prezentate cele mai importante reacții de oxido-reducere care se produc în mediul înconjurător, în apă și sol sub acțiunea bacteriilor.

Tabelul 2.4.

Principalele tipuri de reacții de oxido-reducere mediate de bacterii

Tip 0	Reacție 1
OXIDĂRI	
Tip 1	$\begin{aligned} 1/4 [\text{CH}_2\text{O}] + 1/4 \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons 1/4 \text{CO}_2 + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \\ 1/2 [\text{HCOO}^-] &\rightleftharpoons 1/2 \text{CO}_{2(\text{g})} + 1/2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \\ 1/2 \text{CH}_3\text{OH} &\rightleftharpoons 1/2 [\text{CH}_2\text{O}] + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \\ 1/2 \text{CH}_{4(\text{g})} + 1/2 \text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons 1/2 \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \end{aligned}$
Tip 2	$1/8 \text{HS}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/8 \text{SO}_4^{2-} + 9/8 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$
Tip 3	$1/8 \text{NH}_4^+ + 3/8 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/8 \text{NO}_3^- + 5/4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$
Tip 4	$\text{FeCO}_{3(\text{s})} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeOOH}_{(\text{s})} + \text{HCO}_3^- (10^{-3}) + 2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$
Tip 5	$1/2 \text{MnCO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1/2 \text{MnO}_2 + 1/2 \text{HCO}_3^- (10^{-3}) + 3/2 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$
REDUCERI	
Tip I	$1/4 \text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2\text{O}$
Tip II _a	$1/5 \text{NO}_3^- + 6/5 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/10 \text{N}_2 + 3/5 \text{H}_2\text{O}$
Tip II _b	$1/8 \text{NO}_3^- + 5/4 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{NH}_4^+ + 3/8 \text{H}_2\text{O}$
Tip II _c	$1/6 \text{N}_2 + 4/3 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/3 \text{NH}_4^+$

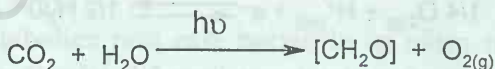
0	1
	REDUCERI
Tip III	$1/2 [\text{CH}_2\text{O}] + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{CH}_3\text{OH}$
Tip IV	$1/8 \text{SO}_4^{2-} + 9/8 \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{HS}^- + 1/2 \text{H}_2\text{O}$
Tip V	$1/8 \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/8 \text{CH}_{4(\text{g})} + 1/4 \text{H}_2\text{O}$

Diferite tipuri de bacterii din lacuri eutrofice, din sedimente, din nămolurile rezultate prin digerarea plantelor din ape ce conțin inițial exces de material organic dar și oxigen molecular, nitrați, sulfati, bicarbonați mediază o serie de transformări cunoscute ca:

- respirația oxică (prin combinarea reacțiilor de tip 1 cu reacția de tip I);
- denitrificare (combinarea reacției tip 1 cu cea de tip II_a);
- fixarea azotului (combinarea reacției tip 1 cu cea de tip II_c);
- fermentația metanică (combinarea reacției tip 1 cu cea de tip V) etc.

2.3.2. Transformări microbiene ale carbonului

Carbonul este un element esențial al vieții și reprezintă un procent ridicat din substanța uscată a microorganismelor. Pentru numeroase microorganisme punctul central al proceselor lor metabolice implică modificări în starea de oxidare a carbonului. Aceste transformări chimice ale atomului de carbon au importante implicații în mediu. De exemplu, algele și alte plante fixează dioxidul de carbon ca hidrați de carbon reprezentați de formula generală $[\text{CH}_2\text{O}]$ iar atomul de carbon își modifică starea de oxidare de la +4 la 0.



Energia preluată de la Soare este stocată sub formă chimică în legăturile covalente ale compușilor organici sintetizați. Totuși, când algele mor, descompunerea bacteriană se produce prin procesul de respirație oxică, ca un proces invers al reacției ce corespunde procesului de fotosinteză. Se eliberează energie și se consumă oxigen.

În prezența oxigenului, principala reacție producătoare de energie a bacteriilor este oxidarea materialului organic:



Energia eliberată prin această reacție de oxidare este folosită de către bacterii și alte microorganisme pentru realizarea reacțiilor lor metabolice, pentru sinteza de material celular nou, pentru reproducere și pentru mișcare.

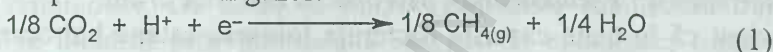
În condiții reducătoare, în particular cele din ape, conținutul de oxigen al materialului propriu plantelor (corespunzător aproximativ formulei empirice $[\text{CH}_2\text{O}]$) este mai scăzut, conținutul de carbon al materialului fiind mai ridicat.

2.3.2.1. Bacterii formatoare de metan

Formarea de metan în sedimentele anoxice (lipsite de oxigen) este favorizată de nivele organice ridicate și de nivele scăzute de nitrați și sulfati. Formarea metanului ocupă un loc cheie în ciclul local și global al carbonului ca treaptă finală în descompunerea anoxică a materiei organice. Acest proces constituie sursa pentru aproximativ 80% din metanul ce intră în atmosferă.

Carbonul necesar producerii microbiene a metanului poate proveni fie din reacția de reducere a CO_2 , fie din fermentația materialului organic, în particular a acetatilor.

Când dioxidul de carbon acționează ca un acceptor de electroni, în absența oxigenului se produce metan gazos:

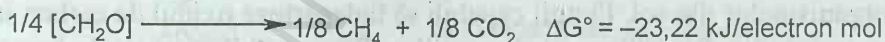


Reacția este mediată de bacteriile formatoare de metan.

Când materialul organic este degradat microbial reacția este:



Adunând cele două reacții (prima reacție se înmulțește cu $1/2$) se obține **reacția generală a degradării anoxice a materiei organice** sub acțiunea bacteriilor producătoare de metan:



În realitate, această reacție este o succesiune de procese complicate, este o **reacție fermentativă**. Deși în această reacție se consumă aceeași cantitate de substrat organic ($1/4 [\text{CH}_2\text{O}]$) ca și în reacția de oxidare completă a substratului organic în prezența oxigenului, cantitatea de energie eliberată reprezintă mai puțin decât 20%.

Există numeroase bacterii producătoare de metan: *Methanobacterium*, *Methanobacillus*, *Methanococcus* și *Methanosarcina*. În mod obligatoriu bacteriile formatoare de metan sunt anoxice. În consecință, ele nu pot tolera prezența oxigenului molecular, ceea ce creează probleme la obținerea culturilor în laborator.

Formarea metanului este procesul responsabil pentru degradarea unor cantități mari de deșeuri organice atât în tratamentele biologice ale apelor reziduale cât și în natură.

Revenind la reacția (2), aceasta corespunde foarte bine și procesului de descompunere prin activitate microbiană a biomasei (plante moarte, frunze,

rădăcini și reziduuri agricole, plante acvatice moarte și microorganisme din lacuri, bălți și mlaștini). În cea mai mare măsură biomasa este reprezentată de hidrați de carbon, celuloză, hemiceluloză și alți produși înrudiți. Descompunerea microbiană a acestora este un proces oxidativ iar când această degradare oxidativă se produce în apă al cărei pH este aproape 7, potențialul redox este reprezentat în termeni de pE° .

2.3.2.2. Utilizarea hidrocarburilor de către bacterii

Metanul este oxidat în condiții oxiice de către numeroase specii bacteriene:



Una dintre acestea, *Methanomonas* este înalt specializată, ea neputând folosi un suport organic altul decât metanul ca sursă de energie. În procesul de oxidare microbiană al metanului la dioxid de carbon se formează intermediar metanol, formaldehidă și acid formic.

Degradarea microbiană a hidrocarburilor prin oxidare este un proces important pentru mediu deoarece în primul rând el asigură eliminarea deșeurilor petroliere din apă și sol. Bacteriile capabile să degradeze hidrocarburi includ speciile *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Mycobacterium*, *Nocardia*.

Evident că în toate cazurile bacteriile folosesc catena hidrocarbonată ca sursă de carbon.

2.3.2.3. Utilizarea microbiană a oxidului de carbon

Oxidul de carbon este îndepărtat din atmosferă prin contact cu solul. Această capacitate nu se datorează vegetației, plantelor verzi, incapabile în condiții sterile să îndepărteze oxidul de carbon din atmosferă ci microorganismelor din sol. Fungii capabili să îndepărteze oxidul de carbon includ unele specii de tip *Penicillium* și *Aspergillus*. Este posibil ca și unele bacterii să fie implicate în îndepărtarea oxidului de carbon. De menționat că în timp ce unele microorganisme metabolizează oxidul de carbon alte organisme, acvatice sau terestre produc acest gaz.

2.3.3. Biodegradarea materialului organic

Unul din procesele cruciale pentru mediu îl reprezintă biodegradarea materiei organice din mediul acvatic și din mediul terestru. Unii poluanți organici sunt biocizi. De exemplu, un fungicid eficient trebuie să aibă acțiune antimicrobiană. Din păcate acțiunea nu este selectivă. Astfel, fungicidele în afară de acțiunea de distrugere a fungilor paraziți, în mod frecvent acționează și asupra fungilor saprofiți (fungi care descompun materia moartă organică) ca și asupra bacteriilor. Același tip de acțiune poate fi întâlnit și în cazul ierbicidelor utilizate

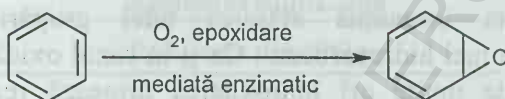
pentru controlul plantelor ca și în cel al insecticidelor folosite pentru combaterea insectelor dăunătoare.

2.3.3.1. Oxidarea

Biodegradarea materiei organice prin oxidare se realizează cu ajutorul *oxidazelor* (*oxigenaze*) aceleași care asigură procese metabolice fundamentale cum sunt de exemplu respirația celulară:

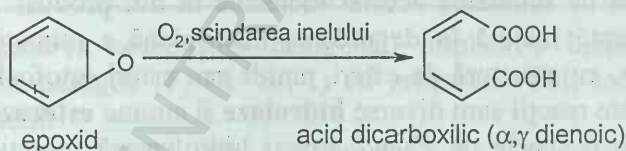


Dependent de structura substratului organic, oxidarea poate decurge și prin formare de intermediar peroxidic ca treaptă majoră a numeroase oxidări. Simplist, epoxidarea constă în adăugarea unui atom de oxigen între doi atomi de carbon ai unui sistem nesaturat:



Inelul aromatic, ușor transformabil în epoxid este prezent în numeroși compuși xenobiotici. De notat că microorganismele catalizează transformarea aldrinului la dieldrin prin intermediul reacției de epoxidare; transformarea în epoxid prin oxidare cu oxigen molecular în prezența catalizatorului este chiar metoda industrială de fabricare a dieldrinului.

Epoxidarea inelului aromatic poate fi urmată de scindarea inelului, treaptă importantă în biodegradarea compușilor aromatici:



2.3.3.2. Oxidarea microbiană a hidrocarburilor

Așa cum s-a discutat în paragraful 2.3.2.2, diferite bacterii sunt capabile să degradeze hidrocarburile. Aproape întotdeauna treapta inițială a oxidării microbiene implică conversia grupării $-\text{CH}_3$ terminale la gruparea $-\text{COOH}$. Odată format acidul carboxilic din alcan în mod normal urmează o β -oxidare cu pierderea unui fragment de doi atomi de carbon sub formă de dioxid de carbon:



Oxidarea continuă ciclic prin β -oxidare. Produsul rezultat din fiecare ciclu al β -oxidării este un acid carboxilic cu doi atomi de carbon mai puțin decât precursorul de la care a început ciclul.

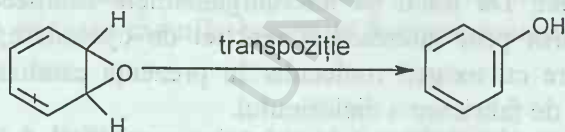
Hidrocarburile au o capacitate diferită de a fi biodegradate iar microorganismele au o preferință mare pentru hidrocarburile liniare. O cauză majoră

pentru această preferință este faptul că o ramificare a catenei de atomi de carbon, în special prezența unui atom de carbon cuaternar, inhibă degradarea alcanului prin β -oxidare.

Biodegradarea diferitelor fracțiuni petroliere este esențială pentru a elimina deversările petroliere (la nivel de milioane m^3 pe an). Produsele petroliere sunt degradate atât de bacteriile marine cât și de fungii filamentosi. În unele cazuri, viteza reacției de degradare este limitată de disponibilitățile de nitrați și fosfați. S-a demonstrat că degradarea microbiană a hidrocarburilor din deversările petroliere crește prin asigurarea pentru bacterii a nutrienților cu azot, fosfor și potasiu.

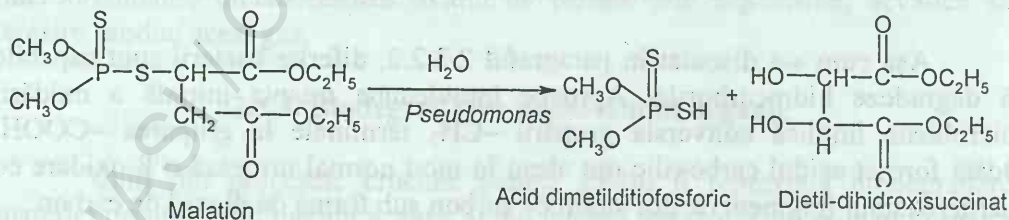
În apă, degradarea fracțiunilor petroliere are loc la interfața apă-strat hidrocarbonat. Din acest motiv un strat gros de produs petrolier brut împiedică contactul între enzimele bacteriene și oxigenul molecular.

În multe cazuri, oxidarea microbiană este însoțită de un proces de **hidroxilare**. Aceasta înseamnă atașarea unei grupări $-OH$ la catena hidrocarbonată sau la inel hidrocarbonat. Ca și în cazul oxidării biodegradative a compușilor străini de multe ori hidroxilarea urmează reacției de epoxidare produsă în etapa inițială. Acest epoxid suferă o transpoziție la derivatul hidroxilat corespunzător:



Hidroliza, reacție care implică adăugarea unei molecule de apă la o moleculă este acompaniată de scindarea acestei molecule în doi produși. Această reacție constituie o treaptă majoră în degradarea microbiană a numeroși poluanți, în special pesticide, cu structură de esteri, amide sau esteri ortofosforici. Enzimele implicate în aceste reacții sunt diverse **hidrolaze** și anume **esteraze**, **amidaze**.

Cel puțin o specie de *Pseudomonas* hidrolizează insecticidul Malation, reacția de hidroliză fiind tipică pentru degradarea pesticidelor.



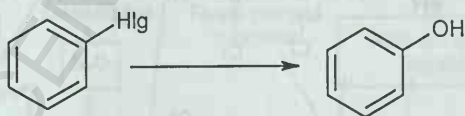
Alte procese biochimice ce se produc în cursul reacțiilor de biodegradare a substanțelor organice sunt reacția de **reducere**, **dehalogenare**, **dezalchilare**. Reducerile se produc în prezența **reductazelor**. Astfel, enzima **nitroreductază** catalizează reducerea grupării nitro. În tabelul 2.5 sunt prezentate majoritatea tipurilor de grupări funcționale care pot fi reduse de către microorganisme.

Tabelul 2.5.

Grupările funcționale ce suferă reduceri microbiene

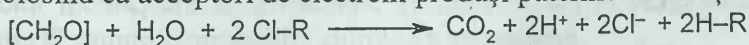
Reactant	Proces	Produs
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	Reducerea aldehydelor	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	Reducerea cetonelor	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \\ \\ \text{H} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{S}-\text{R}' \end{array}$	Reducerea sulfoxizilor	$\text{R}-\text{S}-\text{R}'$
$\text{R}-\text{SS}-\text{R}'$	Reducerea disulfizilor	$\text{R}-\text{SH} \quad \text{R}'-\text{SH}$
$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{R}' \end{array}$	Reducerea alchenelor	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{R}' \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
$\text{R}-\text{NO}_2$	Reducerea grupării nitro	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{NO} \quad \text{R}-\text{NH}_2 \\ \text{R}-\text{N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$

Dehalogenarea compușilor halogenați implică o înlocuire a legăturii covalente carbon-halogen (F, Cl, Br, I) cu gruparea $-\text{OH}$, reacție ce poate fi mediată de bacterii:



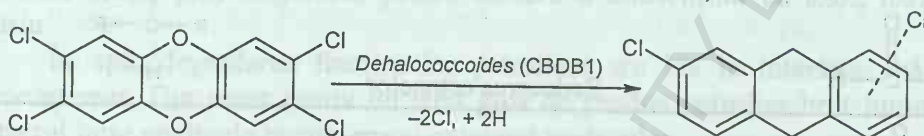
În unele cazuri, halogeno-derivații reprezintă baza surselor de carbon, baza surselor de energie sau acceptori de electroni pentru bacteriile anoxice. Pentru a produce degradarea lor, microorganismele nu au nevoie de a folosi în special derivații halogenați ca sursă de bază pentru carbonul necesar lor. Datorită fenomenului de **cometabolism**, pierdere a specificității în procesele de degradare microbiană, se poate produce degradarea unor cantități mici de compuși halogenați și de către microorganisme implicate în metabolizarea în cantități mari a altor substanțe.

Unele bacterii anoxice pot declorura reductiv compuși clorurați alifatici și aromatici folosind ca acceptori de electroni produși puternic clorurați:

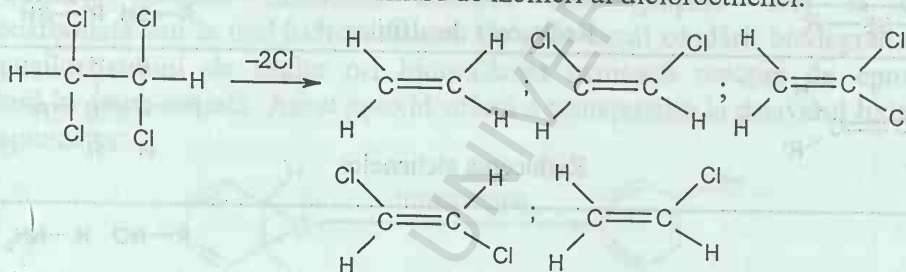


În această reacție R-Cl reprezintă poziția de substituție a clorului de pe o moleculă de hidrocarbură clorurată iar R-H reprezintă poziția de substituție a hidrogenului. Rezultatul net al acestui proces numit **dehalorespirație** este înlocuirea unui atom de clor într-o hidrocarbură clorurată cu un atom de hidrogen.

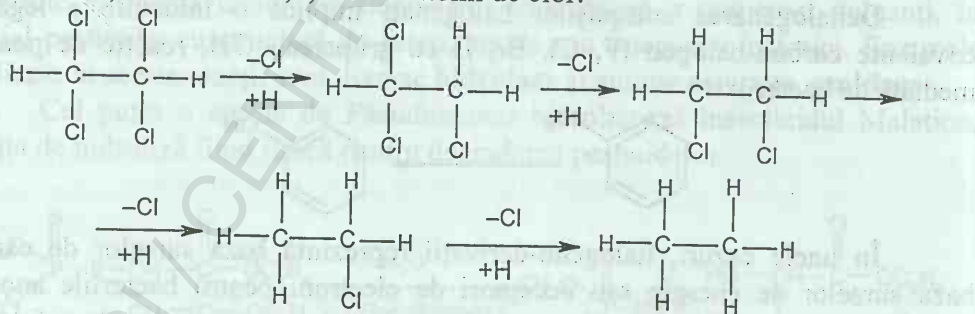
Un alt exemplu privind capacitatea bacteriilor de a degrada refractar specii organoclorurate îl constituie specia bacteriană *Dehalococcoides* (numită CBDB1) capabilă să înlocuiască toți (în afară de unul) atomii de clor din fiecare inel al dibenzo-*p*-dioxinelor și dibenzo furanilor policlorurați:



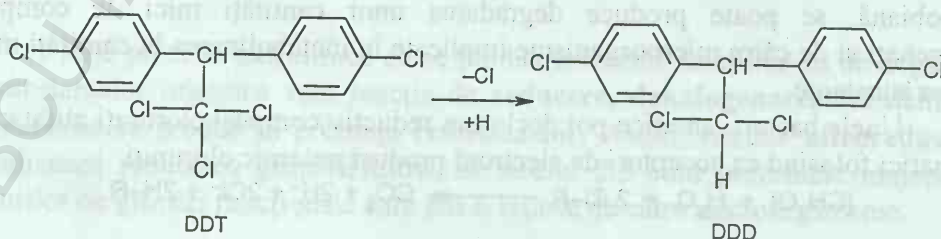
Prin biodegradarea, mediată de microorganisme anoxice, 1,1,2,2-tetracloroetanul suferă dicloroeliminări cu formare de izomeri ai dicloroetilenei:



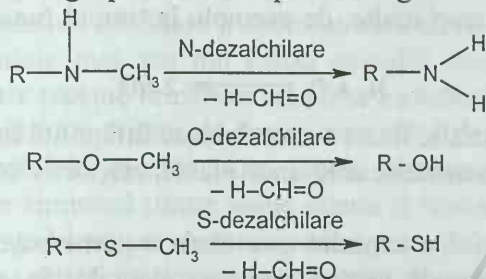
Prin reacții succesive de hidrogenoliză 1,1,2,2-tetracloroetanul poate produce aceeași compuşii inclusiv clorură de vinil și etilenă ca mai sus sau se pot obține derivați de etan cu 3,2,1 sau 0 atomi de clor:



Prin înlocuirea mediată de microorganisme a unui atom de clor din DDT cu hidrogen se obține DDD un insecticid mult mai toxic decât DDT folosit încă și astăzi în practică:



Mulți din compușii organici cu semnificație pentru mediul înconjurător conțin grupări alchil, ca de exemplu metil $-\text{CH}_3$, atașate de atomi de O, N, sau S. O treaptă importantă în metabolizarea microbiană a acestor compuși o constituie **dezalchilarea**, înlocuirea grupărilor alchil prin hidrogen:



Exemple pentru aceste tipuri de dezalchilări sunt O-dezalchilarea metoxicilor insecticidelor, N-dezalchilarea insecticidelor carbamice, S-dezalchilarea dimetil sulfiților. De menționat că grupările alchil atașate de atomi de carbon în mod normal nu sunt îndepărtate direct prin procese microbiene.

2.3.4. Transformări microbiene ale azotului

Multitudinea de transformări ale azotului realizate în sol sau în mediu acvatic sunt reacții chimice mediate de către microorganisme. Ele sunt prezentate în formă globală în figura 2.13. Aceste transformări sunt ciclice, reprezentate de procese dinamice prin care azotul este schimbat între atmosferă, materia organică și compușii anorganici constituind unul dintre cele mai vitale și dinamice procese din natură.

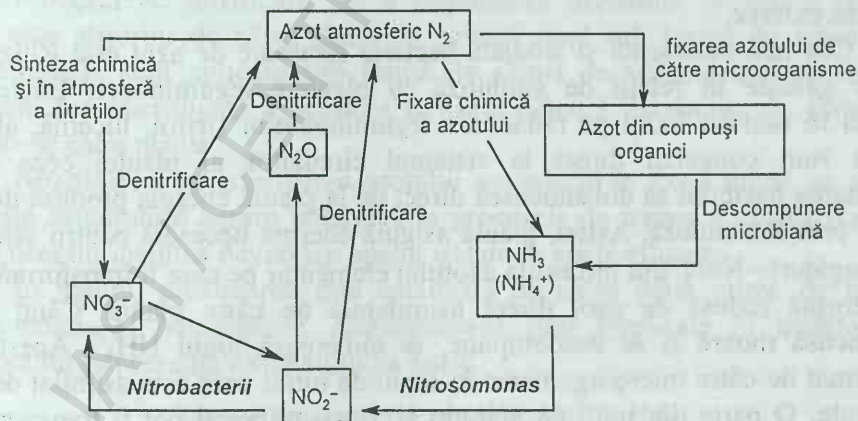


Fig. 2.13. Transformările azotului în natură

Deoarece azotul este mai puțin reactiv chimic, circuitul lui în atmosferă este un circuit închis care se deosebește esențial de cel al oxigenului și nu are influență directă asupra compoziției chimice a atmosferei.

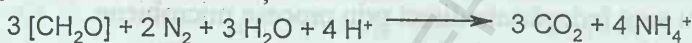
2.3.4.1. Fixarea azotului

Fixarea azotului $N \equiv N$ pe cale nebiologică în condiții naturale are loc în special în timpul descărcărilor electrice din atmosferă. Azotul legat chimic se formează și la temperaturi înalte, de exemplu în timpul funcționării motorului cu ardere internă:



În condiții naturale, fixarea azotului este înfăptuită în special de bacteriile care trăiesc în bulbii sau rădăcinile unor plante, respectiv în apă, de către algele albastre-verzui.

Fixarea biologică a azotului este cheia a numeroase procese biochimice din mediu și este esențială pentru creșterea plantelor în absența fertilizanților (îngrășămintelor) de sinteză. Procesul este însă complicat și subiect a numeroase cercetări, unele chiar recente. Simplificat, legarea azotului din atmosferă poate fi reprezentată prin următoarea ecuație chimică:



În procesul de reducere a azotului până la amoniac este posibilă formarea intermediară a hidrazinei (H_2N-NH_2) așa cum la reducerea oxigenului până la apă poate rezulta ca produs secundar H_2O_2 .

Doar puține specii de microorganisme acvatice au capacitatea de a fixa azotul atmosferic. Dintre acestea fac parte bacteriile fotosintetizante *Azobacter*, câteva specii de *Clostridium* și cianobacteriile. De observat că în cele mai multe sisteme de ape naturale proaspete fracțiunea de azot fixată de către organisme în apă este mult mai mică decât fracțiunea reprezentată de azotul rezultat din descompunerea materialului organic, eliberat de îngrășămintă sau provenit din alte surse externe.

Cea mai cunoscută și studiată bacterie fixatoare de azot este *Rhizobium* care se găsește în relații de simbioză cu plantele leguminoase. Bacteria se dezvoltă în nodulii fixați pe rădăcinile leguminoaselor (trifoi, lucernă, alfaifa). Nodulii sunt conectați direct la sistemul circulator al plantei ceea ce dă posibilitatea bacteriei să dobândească direct de la plantă energia produsă de către aceasta prin fotosinteză. Astfel, planta asigură energia necesară pentru scindarea triplei legături $-N \equiv N$, din molecula azotului elementar pe care îl transformă astfel într-o formă redusă de azot direct asimilabilă de către plantă. Când planta leguminoasă moare și se descompune, se eliberează ionul NH_4^+ . Acesta este transformat de către microorganisme în ionul de nitrat care este asimilat de către alte plante. O parte din ionii de amoniu și azotat eliberați pot fi transportați în sistemele apelor naturale.

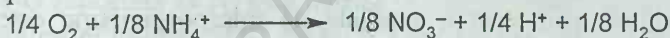
Unele angiosperme neleguminoase fixează azotul sub acțiunea unor bacterii actinomicete prezente în nodulii rădăcinilor. Astfel de arbuști și copaci se găsesc din abundență în pășuni, păduri și terenuri umede. Viteza de fixare a azotului atmosferic în cazul acestora este comparabilă cu cea a legumelor.

Bacterii care trăiesc liber dar sunt asociate unor ierburi stimulează fixarea azotului de către ierburi. Un exemplu de astfel de bacterie este *Spirillum lipofemm*. În zonele tropicale cantitatea de azot, fixat de astfel de bacterii poate ajunge anual la 100 kg/ha.

Mijloacele sintetice de fixare a azotului atmosferic nu le pot concura pe cele naturale, prezentate mai sus din cauza costului energiei necesare pentru fixare. Cercetări relativ recente urmăresc folosirea metodologiei ADN recombinat în vederea transformării capacității de fixare a azotului de la bacteriile fixatoare de azot direct la celulele plantei. Alte studii urmăresc creșterea vitezei și eficienței relațiilor de simbioză dintre unele plante și bacteriile fixatoare de azot. De asemenea, se fac studii asupra unor acumulări potențiale de azot fixat și riscul de poluare acvatică cu nitrați ca și asupra producției microbiene de N_2O , gaz care în exces poate sărăci stratul atmosferic protector de azot.

2.3.4.2. Procesul de nitrificare

Procesul de **nitrificare** sau conversie a azotului de la starea de oxidare 3 –N (III) la starea de oxidare 5 –N (V) este un proces comun dar foarte important, ce are loc în apă și în sol. Azotul acvatic aflat în echilibru cu cel din aer este în starea de oxidare +5 ca NO_3^- în timp ce în majoritatea compușilor biologici azotul este prezent în starea de oxidare –3, ca de exemplu în gruparea $-NH_2$ a aminoacizilor. Constanta de echilibru general valabilă pentru toate reacțiile de nitrificare (raportat la 1 electron-mol) este $10^{7,59}$ indicând astfel că reacția este favorizată din punct de vedere termodinamic:



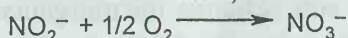
Procesul de nitrificare are o importanță deosebită în natură deoarece azotul este absorbit de către plante în primul rând sub formă de nitrat. Când îngrășămintele sunt aplicate sub formă de săruri de amoniu sau de amoniac, transformarea microbiană a acestora la nitrat asigură maximum de asimilare a azotului de către plante.

Nitrificarea, transformarea azotului amoniacal în ionul nitrat, se produce dacă este asigurată o aerare puternică în procesele de tratare a apelor reziduale, proces necesar înaintea deversării apelor tratate în apele efluențe.

În natură, nitrificarea este catalizată de către două grupe de bacterii: *Nitrosomonas* și *Nitrobacter*. *Nitrosomonas* sunt implicate în transformarea amoniacului în prezența oxigenului, la nitrit:



în timp ce *Nitrobacter* mediază oxidarea nitriților la nitrați:

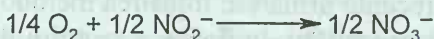


Așa cum se poate observa din reacțiile mediate de bacterii, ambele tipuri de bacterii, înalt specializate, sunt în mod *obligatoriu aerobe* funcționând numai în prezența oxigenului molecular. Aceste bacterii sunt, de asemenea, *chemolitotrofe*. Aceasta înseamnă că aceste bacterii pot folosi substanțe

anorganice ca donori de electroni în reacțiile de oxidare pentru a asigura energia necesară proceselor metabolice. Pentru transformarea oxică a 1 electron-mol de azot amoniacal în ion nitrit la $pH = 7,00$ valoarea energiei libere este $-45,187 \text{ kJ}$:



Valoarea energiei libere la oxidarea oxică a 1 electron-mol ion nitrit la ionul nitrat este de $-37,62 \text{ kJ}$:



Ambele etape ale procesului de nitrificare implică producerea unei cantități apreciabile de energie.

2.3.4.3. Reducerea nitraților

Termenul general, **reducerea nitraților** se referă la procesele microbiene în care azotul din compușii chimici este redus la o stare de oxidare inferioară. În absența oxigenului liber, nitratul poate fi folosit de către unele bacterii ca un receptor de electron alternativ. Reducerea completă a atomului de azot din ionul nitrat implică acceptarea a opt electroni, ceea ce are drept consecință modificarea stării sale de oxidare de la $+5$ la -3 și transformarea ionului nitrat în amoniac.

Azotul este component esențial al proteinelor, deci orice organism care utilizează azotul din nitrat pentru sinteza proteinelor proprii trebuie mai întâi să reducă azotul la starea de oxidare -3 (prezentă în amoniac). Totuși folosirea ionului nitrat ca sursă de azot pentru sinteza proteinelor proprii prin reacții mediate de microorganisme este o cale minoră. Mult mai potrivit pentru asimilarea nitraților prin reacții mediate de microorganisme este termenul de *asimilarea nitraților*. În această asimilare ionul nitrat funcționează ca receptor pentru electron și în mod uzual din reacție se produce ionul de nitrit:



Ionul nitrat este un bun receptor pentru electron în absența oxigenului. Concentrația mică a ionului nitrat în cele mai multe ape limitează desfășurarea acestui tip de reacție. Reacția nu este dorită deoarece ionul de nitrit format este relativ toxic și are tendința de a inhiba creșterea multor bacterii atunci când concentrația sa a atins un anumit nivel. Nitratul de sodiu este folosit în tratamentul de „prim ajutor” al lagunelor cu ape menajere uzate când acestea au devenit deficiente în oxigen. El constituie o sursă de oxigen urgentă pentru a restabili creșterea normală a bacteriilor.

Ionul nitrat poate fi un agent de oxidare eficient pentru numeroase specii acvatice care sunt oxidate sub acțiunea microorganismelor. Din acest motiv în tratamentul biologic al reziduurilor oxidabile se adaugă uneori diverși nitrați, ca sursă alternativă de oxigen.

2.3.4.4. Denitrificarea

Un caz special de reducere a nitratului îl reprezintă **procesul de denitrificare** în care produsul redus rezultat este azotul gazos. La $pH = 7,00$ valoarea energiei libere pentru 1 electron-mol este $-11,88$ kJ:



Energia liberă eliberată per mol de nitrat redus la N_2 (5 electron-mol) are valoarea $\Delta G^\circ = -480$ kJ și este mai scăzută decât cea de la reducerea aceleași cantități de nitrat la nitrit. Trebuie menționat că mult mai important este faptul că: reducerea ionului nitrat la N_2 gazos consumă 5 electroni comparativ cu numai 2 electroni la reducerea NO_3^- la NO_2^- . Valoarea negativă a lui ΔG° indică faptul că ionul nitrat este capabil să oxideze materia organică în absența oxigenului.

Denitrificarea este un proces important în natură fiind mecanismul prin care azotul fixat se reîntoarce în atmosferă. Bacteriile denitrificatoare sunt răspândite în solurile și în bazinele acvatice cu un conținut mic de O_2 . Procesul de denitrificare este, de asemenea, folosit în avans în tratamentul apei pentru a îndepărta nutrienții cu azot. Deoarece azotul gazos este o substanță volatilă netoxică care nu inhibă creșterea microbiană și deoarece ionul nitrat este un acceptor de electron foarte eficient, denitrificarea permite o creștere extensivă a bacteriilor în condiții anoxice. Prin eliberarea azotului în atmosferă se pot forma N_2O și NO prin acțiunea diferitelor bacterii asupra ionilor nitrat și nitrit. Producția de N_2O raportată la N_2 este mărită în timpul denitrificării solurilor prin creșterea concentrației ionilor NO_3^- , NO_2^- și a oxigenului molecular O_2 .

Circuitul natural al azotului se caracterizează printr-o viteză mică deoarece este supus acțiunilor antropogene. În zilele noastre, echilibrul azotului în biosferă este încălcat, bacteriile denitrificatoare nu mai reușesc să prelucreze cantitățile tot mai mari de azot care trec în mediul ambiant în urma activității umane. Ca rezultat se produce o acumulare de nitrați și de produse secundare de nitrificare în mediul înconjurător.

Între ionii nitrat și alți agenți de oxidare există o adevărată competiție pentru oxidarea materiei organice. Oxidarea succesivă a materiei organice de către O_2 , NO_3^- și SO_4^{2-} dizolvați în apă conferă o variație interesantă (fig. 2.14) a nivelului ionului NO_3^- în sedimente și în apele hipolinionice care inițial au conținut oxigen dar cărora le lipsește un mecanism de reaerare. Acest lucru se poate observa din figură unde concentrațiile O_2 , NO_3^- și SO_4^{2-} dizolvați sunt reprezentate în grafic ca o funcție a totalului de materie organică metabolizat.

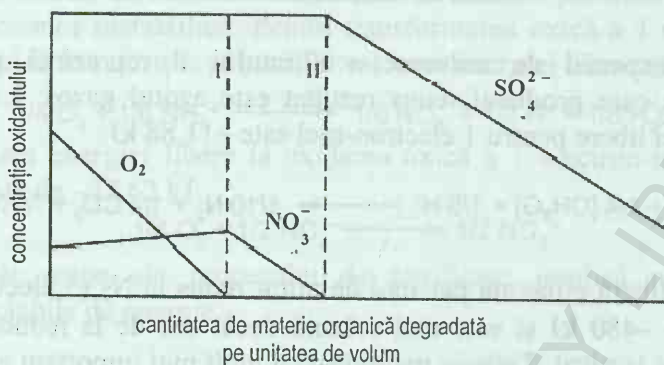
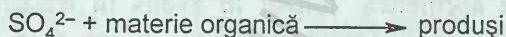
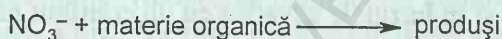
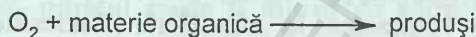


Fig. 2.14. Oxidarea materialului organic de către O_2 , NO_3^- și SO_4^{2-}

Acest comportament poate fi explicat prin următoarele secvențe ale proceselor biologice:

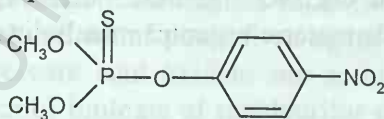


Atâta timp cât încă este prezent ceva oxigen din materia organică se poate forma nitrat. După epuizarea oxigenului molecular, ionul nitrat este agentul de oxidare preferat, iar concentrația sa scade de la o valoare maximă (I) la zero (II). Ionul sulfat, care de obicei este prezent într-un mare exces față de ceilalți doi oxidanți, devine receptorul de electron favorizat, permițând ca biodegradarea materiei organice să continue.

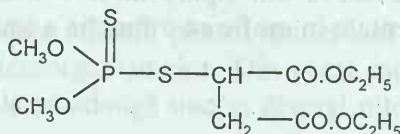
2.3.5. Transformări microbiene ale compușilor cu fosfor, ale compușilor cu sulf și fosfor, ale compușilor cu sulf

Biodegradarea compușilor fosforului este importantă pentru mediu din două motive. În primul rând acești compuși sub formă de ortofosfați rezultați prin hidroliza polifosfaților sunt sursă de nutrienți pentru alge. În al doilea rând prin biodegradare sunt dezactivați compușii organofosforici toxici de tipul insecticidelor organofosforice.

Cele mai răspândite pesticide aplicate în agricultură sunt compuși organofosforici ce conțin și sulf fiind esteri de tip fosfotonat și fosfodionat ca de exemplu:



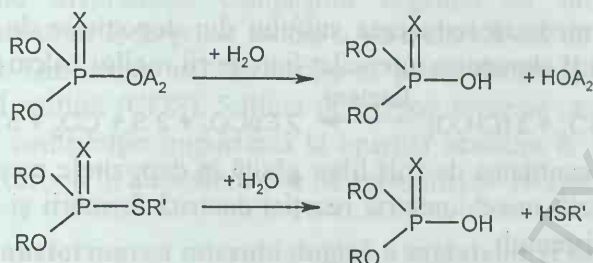
Metilparation



Malation

Un avantaj al compușilor organofosforici față de alte pesticide folosite în agricultură este faptul că sunt biodegradabili și nu se acumulează.

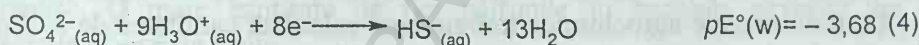
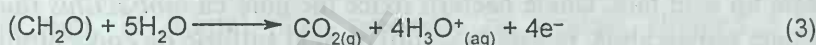
Prin hidroliză, treaptă importantă a biodegradării, esterii acizilor fosforic, tiofosforic și ditionosforic folosiți ca insecticide sunt detoxificați prin transformare în compuși inactivi:



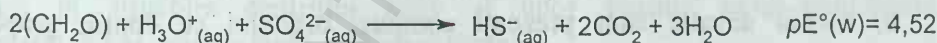
unde X = S sau O.

Compușii cu sulf sunt prezenți de multe ori în apă. Astfel, ionul sulfat este întâlnit, în concentrații variabile, practic în toate apele naturale. Compușii organici cu sulf atât cei de origine naturală cât și speciile apărute ca poluanți pot fi degradați cu ajutorul microorganismelor. De multe ori însă, produșii de degradare, ca de exemplu, hidrogenul sulfurat pot cauza probleme serioase calității apei datorită mirosului transmis și datorită toxicității lor.

Când atât oxigenul cât și nitratul sunt absenți dar este prezent ionul sulfat, acesta poate servi ca un acceptor de electron pentru oxidarea materialului organic:



Adunând ecuațiile (3) și (4) se obține ecuația generală:



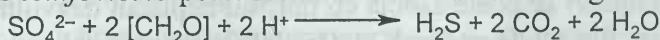
$$\Delta G^\circ = -103 \text{ kJ pentru 1 mol}$$

Valoarea negativă a entalpiei libere arată că și oxidarea materialului organic prin intermediul ionului sulfat este termodinamic favorabilă.

În materia vie, sulful este prezent în primul rând sub forma sa cea mai redusă, ca și grupare hidrosulfură, HS^- . Din acest motiv la descompunerea de către bacterii a compușilor organici primul compus rezultat este hidrogenul sulfurat. Unele bacterii transformă derivații cu sulf din materia organică în sulf elementar pe care îl stochează. În prezența oxigenului, alte bacterii transformă formele reduse ale sulfului în forma oxidată, de ion SO_4^{2-} .

Următoarele exemple susțin cele afirmate mai sus:

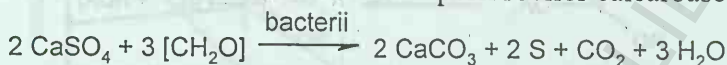
- bacteria *Desulfovibrio* poate reduce ionul sulfat la hidrogen sulfurat



În această reacție ionul sulfat joacă rol de acceptor de oxigen în oxidarea completă a materiei organice până la dioxid de carbon. Din cauza concentrației

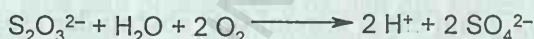
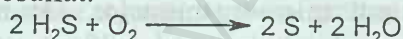
ridicate a ionului sulfat în apa mărilor, formarea H_2S mediată de bacterii cauzează probleme de poluare în unele zone de coastă și constituie sursa majoră de sulf în atmosferă. În apă, prin formarea sulfurilor, sedimentele sunt adeseori colorate în negru datorită producerii de sulfură de fier (II);

- bacteriile mediază reducerea sulfului din depozitele de sulfat de calciu formând sulf elementar intercalat între porii rocilor calcaroase:



În natură, cantitatea de sulf liber găsită în depozitele menționate este mai mică, nu se respectă stoechiometria reacției datorită formării și a H_2S care fiind volatil părăsește sistemul;

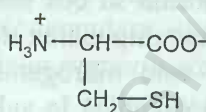
- sulf bacteriile purpurii și sulf bacteriile verzi pot oxida sulful din hidrogenul sulfurat până la starea de oxidare superioară. Sulf bacteriile oxice incolore pot folosi oxigen pentru a oxida hidrogenul sulfurat, sulful elementar sau ionul tiosulfat:



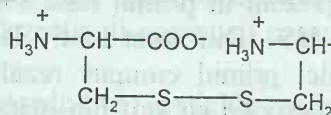
Prin aceste reacții de oxidare până la SO_4^{2-} se produce de fapt acid sulfuric care este un acid tare. Unele bacterii oxice incolore ca *thiobacillus thiooxidans* au o toleranță remarcabilă, rezistă la soluții de acid sulfuric de concentrație 1 N.

La tratamentele agrochimice trebuie bine calculată cantitatea de sulf care se adaugă solurilor excesiv alcaline existând riscul ca aciditatea să crească dacă nu se are în vedere reacția de oxidare a sulfului mediată de bacterii.

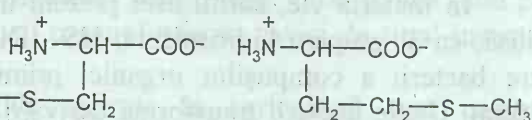
În mediu acvatic sunt prezenți compuși organici ce conțin grupări funcționale cu sulf. Acești compuși sunt tioli ($-\text{SH}$), disulfuri ($-\text{S}-\text{S}-$), sulfuri ($-\text{S}-$), sulfoxizi ($-\text{SO}-$), acizi sulfonici ($-\text{SO}_2\text{OH}$), tiocetone ($-\text{CS}-$), compuși heterociclici cu sulf (de exemplu, tiazol). În proteine se găsesc resturi de aminoacizi cu sulf:



cisteina

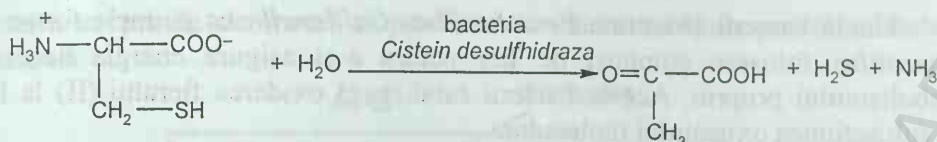


cistina



metionina

Toți aminoacizii sunt degradați ușor de către bacterii și fungi. Din biodegradarea aminoacizilor cu sulf pot rezulta compuși volatili cu sulf, ca metilmercaptan CH_3SH , dimetildisulfură CH_3SSCH_3 , compuși cu miros puternic, neplăcut, care uneori se poate asocia cu mirosul neplăcut dezvoltat de hidrogenul sulfurat rezultat din biodegradarea materialului organic inclusiv a aminoacizilor cu sulf:



Data fiind diversitatea compușilor organici cu sulf, procesului de biodegradare a acestora li se poate asocia o varietate de căi de reacție și deci de produși rezultați. Din aceste căi de reacție se poate forma și sulfură de carbon (CS_2) și carbonil sulfură (COS). Sulfura de carbon servește ca precursor al COS și SO_2 , având o contribuție importantă la apariția acestora în atmosferă. Durata vieții sulfurii de carbon în atmosferă este de aproximativ 10 zile.

2.3.6. Transformarea microbiologică a metalelor și nemetalelor

Ionii metalelor sunt componente obligatorii ale apelor naturale. În funcție de condițiile de mediu – pH , potențial de oxido-reducere, prezența liganzilor, acești ioni metalici există în diferite stări de oxidare și intră în compoziția diversilor compuși anorganici și organici. Acești compuși pot fi solubili, dispersați coloidal sau se pot dispersa ca suspensii minerale sau organice.

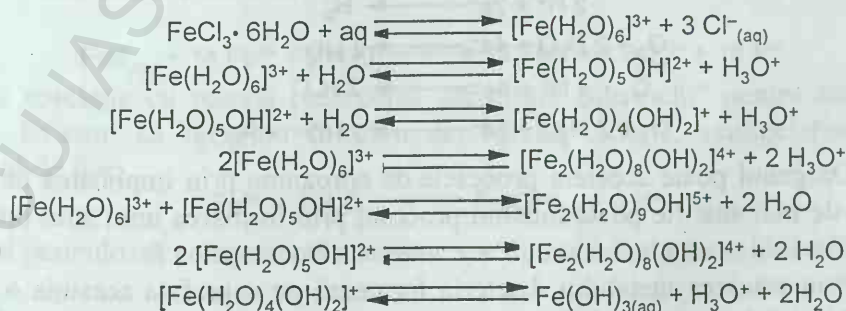
Conținutul de fier în scoarța terestră este de 4,65% aflându-se pe locul patru după O, Si și Al. Concentrația fierului în apele naturale variază în limite largi, de la μg la mg/L . Concentrația medie în apele dulci este de $10^{-5}M$.

Procesele naturale care condiționează trecerea compușilor fierului în apele de suprafață sunt, în primul rând, procesele de erodare chimică a rocilor muntoase. O mare cantitate de fier pătrunde în bazinele acvatice cu apele subterane și cu cele uzate.

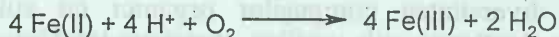
Fierul este un element nutritiv important pentru organismele acvatice. El intră în structura centrului activ al unor enzime oxido-reducătoare, a hemoglobinei, mioglobinei, a diverse proteine.

În mediul acvatic se întâlnesc mai des compușii Fe (III) care sunt mai stabili termodinamic. Compușii fier (II) se întâlnesc, de obicei, în apele subterane.

În momentul introducerii în apă a sărurilor fier (III), de exemplu clorura ferică, se stabilesc următoarele echilibre principale:

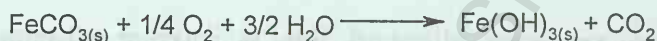


Unele bacterii și anume *Ferrobacillus*, *Gallionella* ca și unele forme de *Sphaerotilus* folosesc compuși de fier pentru a-și asigura energia necesară metabolismului propriu. Aceste bacterii catalizează oxidarea fierului (II) la fier (III) sub acțiunea oxigenului molecular:



Sursa de carbon pentru aceste bacterii este CO_2 , deoarece nu necesită materie organică ca sursă de carbon. Energia și-o asigură prin oxidarea materiei anorganice. Aceste bacterii se pot dezvolta deci în mediul înconjurător și în absența materiei organice.

Microorganismele își pot asigura energia necesară proceselor metabolice și prin oxidarea unor compuși ai fierului:

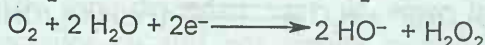
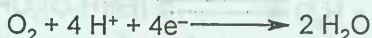
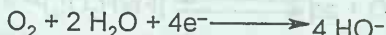
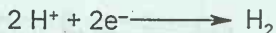


Variația energiei libere în această reacție este în jur de 41,80 kJ/electron-mol. Sunt necesare a se oxida aproximativ 220 g fier (II) pentru a se obține 1 g de carbon celular ceea ce corespunde unui randament de 5% în ceea ce privește eficiența dioxidului de carbon ca sursă de carbon. Ca urmare se vor produce aproximativ 430 g hidroxid de fier (III) solid. Este deci de așteptat ca în zonele în care se dezvoltă bacterii ce oxidează fierul să apară depozite de hidroxid feric. Unele dintre aceste bacterii, *Gallionella*, includ hidroxid de fier în structura lor.

Această biooxidare produsă de bacterii este responsabilă și de fenomenul de coroziune al metalelor (fig. 2.15). Din punct de vedere termodinamic toate metalele comune sunt instabile în relație cu mediul lor. Metalele în stare elementară tind să sufere transformări chimice pentru a forma ioni, săruri, oxizi, hidroxizi mult mai stabili. Din fericire în mod normal viteza reacției de coroziune a metalelor este mică astfel că metalele expuse la aer sau în apă sunt stabile o perioadă lungă de timp. Coroziunea se produce atunci când pe suprafața metalului se formează o celulă electrochimică. Suprafața corodată este anodul pe care se produc reacții de oxidare:



Pe catod sunt posibile mai multe tipuri de reacții ce implică fie reducerea protonului fie a oxigenului:



Oxigenul poate accelera procesele de coroziune prin implicarea în reacții de tipul de mai sus; fie poate încetini procesul prin formarea unui strat protector de oxid.

Prin atacarea metalului, bacteria formează pe suprafața acestuia o celulă electrochimică în care metalul ce constituie anodul va fi oxidat. Structura în care

bacteria se prinde de metal și produce corodarea acestuia poartă numele de tuberculă.

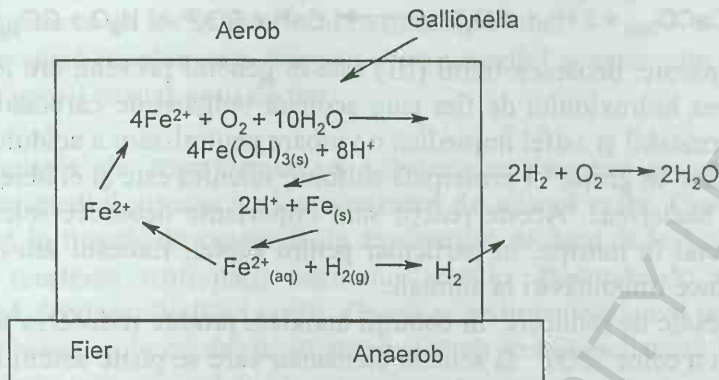


Fig. 2.15. Coroziunea fierului mediată de bacterii (*Gallionella*)

În apele oceanice există și bacterii implicate în ciclul magneziului pe care îl pot oxida sau după caz reduce.

O consecință a acțiunii bacteriilor asupra compușilor metalici sunt apele de zăcământ acide. Un exemplu, sunt apele acide rezultate în urma oxidării piritei și formarea acidului sulfuric. În acest proces este implicat un număr de specii microbiene care pot exista în condiții acide. Prima reacție este oxidarea piritei:



Etapă următoare o reprezintă oxidarea fierului (II) la fier (III), proces care decurge foarte lent la pH-ul mic propriu acestor etape:

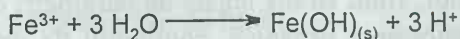


La valori ale pH-ului sub 3,5 oxidarea fierului este catalizată de bacteriile *Thiobacillus ferrooxidans* iar la pH între 3,5-4,5 poate fi catalizată de o varietate de *Metallogenium*, o fier bacterie filamentoasă. În procesele ce se petrec în apele de zăcământ acide de acest tip mai pot fi implicate și *Thiobacillus thiooxidans* și *Ferrobacillus ferrooxidans*.

Odată format, ionul fier (III) poate dizolva pirita:



care în corelație cu reacția precedentă constituie „un ciclu” pentru dizolvarea piritei. Evident că în afara formării depozitelor amorfe, semigelatinoase de hidroxid de fier:



cea mai periculoasă componentă a acestor ape de zăcământ este acidul sulfuric.

De obicei, pentru tratamentul acestor ape acide se folosește piatra de var:

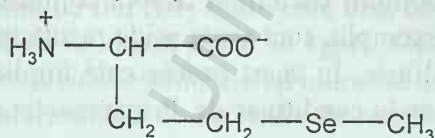


Din păcate, deoarece fierul (III) este în general prezent, are loc în paralel și precipitarea hidroxidului de fier care acoperă bulgării de carbonat cu un strat relativ impermeabil și astfel împiedică o viitoare neutralizare a acidului.

Urmând în grupa VI principală sulfului, seleniul este și el obiectul oxidării și reducerii bacteriene. Aceste reacții sunt importante deoarece seleniul este un element crucial în nutriție, în particular pentru șeptel. Excesul sau deficiența în seleniu produce îmbolnăviri la animale.

Procese de reducere, în condiții anoxice, produc reducerea atât a ionilor SeO_3^{2-} cât și a celor SeO_4^{2-} la seleniu elementar care se poate acumula sub formă de filoane de seleniu în sedimente anoxice. Tulpini selectate de *Thiobacillus* și *Leptothrix* pot oxida seleniul elementar la ionul selenit, SeO_3^{2-} remobilizând astfel elementul din depozite.

Principalul compus de seleniu volatil eliberat în atmosferă prin procese microbiene produse în apă sau în sol este dimetil seleniura $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$. Precursorul din natură din care se formează $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ este selenometionina:



2.4. ROLUL DEPUNERILOR DE FUND ÎN FORMAREA CALITĂȚII MEDIULUI ACVATIC

Calitatea oricărui mediu acvatic este influențată și de particulele sedimentabile și depunerile de fund. În aceste depuneri se formează un mediu nou ale cărui proprietăți depind de distanța până la limita de separare apă-depuneri de fund. În funcție de natura depunerilor de fund în ele se pot forma atât straturi aerobe cât și anaerobe.

Depunerile de fund au importanță pentru ecosistemele acvatice din următoarele motive:

- acumulând metalele grele și unele substanțe organice și anorganice, depunerile de fund contribuie la autopurificarea mediului acvatic. Realizarea acestor acumulări depinde de regimul hidrochimic la limita de separare a foselor, fiind strâns legată de parametri ca: gradul de dispersie, conținutul de substanță organică, conținutul de oxizi de fier și mangan, tipul și cantitatea de microorganisme;
- există riscul ca în anumite condiții depunerile de fund să se transforme într-o sursă secundară de poluare a bazinului acvatic. Aceasta deoarece în

depunerile de fund pot avea loc procese enzimatică cu formare de poluanți respectiv, aceste depuneri pot avea influență asupra proceselor de oxidoreducere ce au loc în interiorul bazinului acvatic;

- sunt sursă de elemente biogene pentru mediul acvatic cum ar fi ioni de mangan și parțial ioni de fier.

Procese de transformare a substanțelor biogene și poluante ca și schimbul cu mediul acvatic au loc în **stratul de nămol activ**. Grosimea acestui strat variază în funcție de proprietățile depunerilor de fund de la 5 până la 20 cm. Odată cu creșterea troficității bazinului acvatic, fluxurile de substanțe din sistemul apă-depuneri de fund crește. Cu cât se sedimentează mai mult, în special sub formă de particule de detrit, cu atât mai mult se mineralizează în depuneri și se reîntoarce în apă.

Coeficientul de schimb al elementelor biogene, determinat de raportul dintre vitezele de eliminare a elementului din depuneri și acumularea lui în depuneri servește ca indice al vitezei de schimb a compușilor cu azot și fosfor în *sistemul apă-depuneri de fund*. Marea mobilitate a compușilor cu azot, (coeficientul de schimb variază între 0,5-1,0), se datorează solubilității ridicate a formelor minerale de azot. În cazul compușilor fosforului valoarea coeficientului este între 0,1-1,0. Proprietatea fosfaților de a se adsorbi concomitent cu hidroxidul de fier (III) al cărui conținut depinde de condițiile redox ale mediului, determină capacitatea înaltă de acumulare a fosforului în nămolul depunerilor de fund, în condiții aerobe și contribuie la micșorarea lui considerabilă în mediul anaerob. La formarea condițiilor anaerobe sau cvasireducătoare în stratul superior al nămolului se observă o creștere bruscă, de scurtă durată a fluxului de fosfor din depunerile de fund spre profunzimea apei. Intensitatea schimbului compușilor cu azot este de 3-8 ori mai mare decât a celor cu fosfor.

Timpul de rotație a azotului și fosforului în *sistemul apă-depuneri de fund* este dat de relația:

$$t = hc/L_i$$

unde: t = timp, în ani;

h = adâncime medie a bazinului acvatic, în m;

c = concentrația medie a azotului respectiv fosforului în apă, kg/m^3 ;

L_i = fluxul anual de azot respectiv de fosfor de pe fund în apă, kg/m^2 .

Cu cât troficitatea bazinului este mai mare cu atât mai mic este timpul de rotație (între 2-4 ani pentru azot, între 1-10 ani pentru fosfor).

În evaluarea stării ecologice a bazinului acvatic sunt importante următoarele caracteristici:

- stare redox a depunerilor de fund;
- viteza de formare și conținutul diversilor compuși ce se formează în aceste depuneri și care sunt capabili să interacționeze eficient cu H_2O_2 ;
- viteza de descompunere a peroxidului de hidrogen poate servi drept măsură relativă a biomasei microorganismelor de fund;

- activitatea catalitică a depunerilor de fund în procesele de transformare a substanțelor poluante.

O caracteristică importantă a depunerilor de fund este capacitatea de oxido-reducere a acestora, determinată evident de valorile absolute ale concentrațiilor agenților reducători și oxidanți. Prezența agenților reducători în depunerile de fund determină reducerea multor substanțe poluante ce intră în componența acestora. Astfel, procesul de reducere al trihaloinsecticidului DDT în depunerile de fund decurge mult mai ușor decât procesul de oxidare în mediu apos.

Un rol important în cadrul proceselor de oxido-reducere din bazinele acvatice îl au ionii de mangan. Oxizii de Mn (III) și Mn (IV) sunt insolubili în apă și se prezintă sub forma unor particule microcoloidale metastabile sau sub forma unor agregate coloidale mari. În condiții anaerobe intrând în componența depunerilor de fund împreună cu particulele sedimentabile, oxizii de mangan se reduc până la Mn^{2+} . Datorită capacității relativ reduse de a forma complecși, ionii Mn^{2+} nu se mențin în structura depunerilor de fund ci trec în stratul de apă unde se oxidează (fig. 2.16).

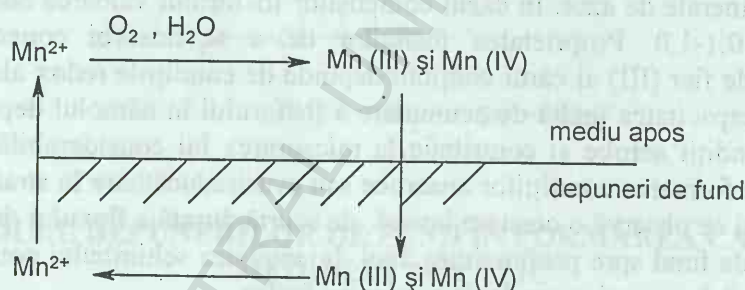


Fig. 2.16. Circuitul manganului în mediu acvatic natural

Oxizii de mangan proaspăt formați captează destul de eficient alte metale (cupru, zinc). Ionii de fier realizează un ciclu similar dar cu o eficiență mai mică.

Mecanismul procesului de oxidare a ionilor Mn (II) la Mn(III) și Mn (IV) în sisteme acvatice naturale nu este foarte clar. Studiul apei de mare a demonstrat că procesul respectiv este microbiologic. Astfel, pe suprafața celulelor unor bacterii capabile să oxideze manganul s-au găsit adsorbiți oxizi de mangan. Probabil că acești oxizi de mangan pot fi adsorbiți și de către particulele în suspensie (sedimentabile).

Pe lângă calea biologică de oxidare a ionilor de Mn (II) mai există și calea abiotică ce presupune participarea peroxidului de hidrogen și a radicalilor liberi. În absența liganzilor specifici, ionii Mn (II) nu pot fi oxidați de către oxigen. Numai radicalii foarte activi ai acestuia, de tipul $HO\cdot$ sunt capabili să oxideze Mn (II) la Mn (III). Dacă reacția peroxidului de hidrogen cu ionii Mn (II) se desfășoară în prezența liganzilor capabili să formeze chelați, rezultă ioni Mn (IV).

La concentrații mici ale liganzilor și ale substraturilor de oxidare este posibilă formarea oxizilor de mangan sub formă de particule microcoloidale metastabile care, în prezența ionului radicalului de superoxid $\cdot\text{O}_2^-$, donor activ de electroni, pot fi reduși parțial cu formarea microcoloizilor de mangan (III) și (IV).

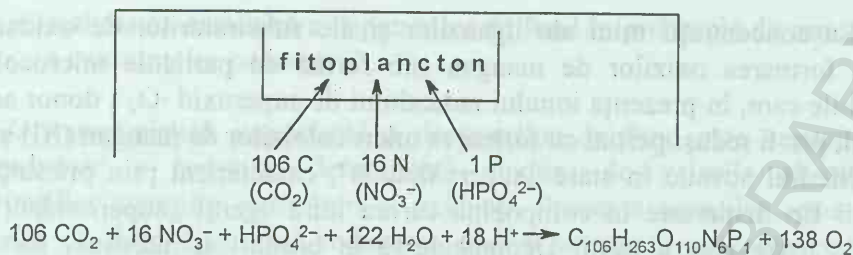
Mediul acvatic în stare „superoxidantă”, caracterizat prin prezența unor suspensii fin dispersate în compoziția cărora intră agenți „superoxidanți” este destul de toxic pentru pești. Depunându-se în bronhii și intestine, particulele microcoloidale „superoxidante” duc la oxidarea compușilor organici din țesuturi, la distrugerea bronhiilor și, în final, la moartea peștilor. Mortalitatea peștilor produsă de acest fenomen nou, provocat de activitatea umană este foarte mare. Controlarea procesului este posibilă numai în amenajările piscicole („superoxidanții” se determină cantitativ prin titrare cu acid ascorbic). În cazul bazinelor acvatice naturale nu este posibilă decât îndepărtarea cauzei nu și a efectelor, a consecințelor acesteia. Deci trebuie evitată o activitate ridicată a proceselor radicalice în condițiile poluării mediului cu ioni de mangan și evident eliminarea pe cât posibil a poluării mediului cu ioni de mangan. Procesele fotochimice ce decurg în apele naturale sub acțiunea razelor solare constituie, de asemenea, o sursă pentru formarea radicalilor liberi.

2.5. POLUAREA APEI

Poluarea apei înseamnă modificarea calității acesteia din cauze naturale (*poluare naturală*) sau ca urmare a activității omului (*poluare artificială*), modificare ce o face mai puțin aptă pentru a fi folosită în diferite scopuri, așa cum se întâmplă când se găsește în stare naturală, nepoluată.

Calitatea apelor naturale poate fi modificată de unele procese naturale chimice sau biologice, ca de exemplu fotosinteza planctonului în apa de suprafață a oceanelor, prezentată schematic mai jos, ca și de unele elemente fizice cu care vine în contact și pe care le antrenează.

Principalii factori care stau la baza acestor modificări sunt produșii de descompunere ai materiei organice de origine vegetală și animală. Aceste descompuneri se produc sub acțiunea bacteriilor prezente în mod natural în apă și au loc cu consumarea oxigenului dizolvat în apă. În urma acestor procese se produc modificări ale faunei și florei acvatice, modificări caracterizate prin apariția unor specii mai rezistente la noile condiții de viață și la dispariția altor specii.



Poluarea naturală (impurificare) cea mai frecventă este cunoscută sub denumirea de „înflorirea apei” și se caracterizează prin dezvoltarea excesivă a algelor albastre sau verzi, a unor flagelate (protozoare caracterizate prin prezența unui sau mai multor flageli care servesc ca mijloc de locomoție) și diatomee (alge microscopice unicelulare cu corpul închis între două valve silicioase). În urma acestei „înfloriri” sau „invazii” apa primește un miros specific de mușchi, pământ și o anumită culoare în funcție de specia predominantă – verde, albastră, brună. După parcurgerea ciclului de viață, algele dezvoltate în exces se autodistrug și eliberează în apă substanțe toxice care provoacă moartea peștilor sau a altor organisme acvatice.

Din fericire poluarea naturală are o durată limitată, ea constituind numai o alterare trecătoare a echilibrului dintre diferite ecosisteme acvatice.

Principala cauză a poluării apelor se datorează activităților umane. Factorii care conduc la poluarea artificială pot fi:

- **demografici**, depinzând de numărul locuitorilor dintr-o anumită zonă; poluarea artificială crește proporțional cu densitatea populației;
- **urbanistici**, determinați de dezvoltarea așezărilor umane; poluarea crește odată cu urbanizarea;
- **ocazional epidemiologici**; poluarea este cauzată de agenți infecțioși bacterieni sau virali; în general este bine controlată și apare doar ocazional;
- **industriali** sau **economi** ce depind de nivelul de dezvoltare al regiunii respective; poluarea crește cu gradul de industrializare.

Poluarea artificială a apelor este de mai multe tipuri:

- **poluare fizică**, radioactivă, termică sau datorată unor particule plutitoare sau sedimentabile;
- **poluare biologică** (bacteriologică, virusologică și parazitologică);
- **poluare chimică**, reprezentată de pătrunderea în apă a unor substanțe chimice diverse: chimicale organice, anorganice, metale grele din activități industriale, scurgeri urbane, reziduuri animale, produși de eroziune ai solului.

Poluanții apei pot fi clasificați în câteva categorii generale (tabelul 2.6).

Tabelul 2.6.

Tipurile generale de poluanți ai apei

Clasa de poluanți	Efecte
Micro- și oligoelemente	sănătate, biota acvatică, toxicitatea lor
Metale grele	sănătate, biota acvatică, toxicitatea lor
Metale legate de compuși organici	transportul metalelor
Radionuclizi	toxicitatea lor
Poluanți anorganici	toxicitate, biota acvatică
Azbest	sănătatea umană
Nutrienți ai algelor	eutroficitate
Aciditate, alcalinitate, solubilitate (în exces)	calitatea apei, viața în apă
Urme de poluanți organici	toxici
Derivați de difenil policlorurați	efecte biologice posibile
Pesticide	toxicitate, biota acvatică, viața naturii sălbatice (plante și animale)
Reziduuri petroliere	efect asupra naturii viețuitoarelor, estetice
Scurgeri de canal, deșeuri umane și animale	calitatea apei, nivelul oxigenului
Patogeni	asupra sănătății
Detergenți	eutroficitate, natura sălbatică, estetici
Carcinogeni chimici	incidența cancerului
Sedimente	calitatea apei, biota acvatică, natura sălbatică
Gust, miros, culoare	estetic

2.5.1. Poluanți, metale grele și metaloizi

Metalele grele a căror densitate este mai mare decât 5 g/cm^3 sunt în general metale tranziționale și câteva din metalele din grupele principale situate în partea dreaptă jos a sistemului periodic cum sunt, de exemplu plumbul și staniul. Prezente în aer, apă și sol unele sunt esențiale pentru plante și animale (tabelul 2.7), altele sunt toxice.

Dintre metalele grele cele mai des întâlnite ca poluanți ai apelor sunt fierul, cadmiul, mercurul. Multe dintre aceste metale manifestă o afinitate foarte mare pentru sulf astfel că distrug funcționarea enzimelor pentru că formează legături metal-sulf cu grupările $-SH$ respectiv $-S-S-$ ale acestora. Aceste metale grele se pot lega și de grupările carboxil sau amino din catena proteică. Metalele grele cadmiu, cupru, plumb și ionii de mercur se leagă de membranele celulare împiedicând procesele de transport prin peretele celulei. Metalele grele pot, de asemenea, precipita biocompuși cu fosfor sau pot cataliza biodescompunerea

acestora. Metalele grele sunt toxice sub forma diferiților lor compuși chimici, cu excepția mercurului care este toxic și în formă elementară.

În figura 2.17 este prezentat circuitul metalelor în natură.

Tabelul 2.7.

Exemple de implicare a unor metale (oligoelemente) în structura unor enzime și a unor cofactori

Oligoelemente	Component din structură	Implicații biochimice
Crom	factor de toleranță la glucoza	diabet
Cobalt	vitamina B ₁₂	anemie, sinteza acizilor nucleici
Fier	hemoglobina	transportul oxigenului
Cupru	tirozinaza	în lipsă determină albirea părului
Mangan	piruvat carboxilază	ciclul acidului citric

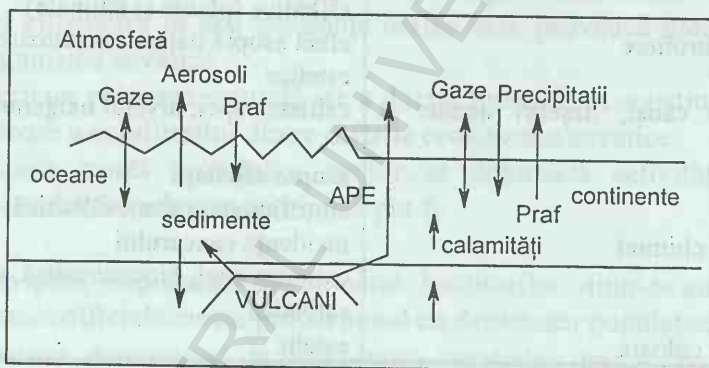


Fig. 2.17. Circuitul metalelor în natură

Există și unele nemetale, elemente chimice situate la granița între metale și metaloizi care sunt poluanți semnificativi ai apei. Dintre acestea cele mai importante sunt arsenul, seleniul și stibiul.

Industria de fabricare a chimicalelor anorganice are un potențial ridicat de contaminare a apei cu elemente în urme. Poluanții în acest caz pot fi hipocloriți alcalini, acid sulfuric, dicromat de sodiu, fluorură de aluminiu, pigmenți de crom, sulfat de cupru, sulfat de nichel, bisulfat de sodiu, bisulfid de sodiu, dioxid de litu, acid cianhidric.

În tabelul 2.8 sunt prezentate cele mai importante elemente prezente în urme care poluează apele naturale.

Tabelul 2.8.

Principalele elemente prezente în urme în apele naturale, aer respectiv sol.

Element	Sursă	Efect și importanță
Arsen	Produse secundare de extracție, deșeuri chimice	Toxic, posibil carcinogenic
Beriliu	Cărbune, deșeuri industriale	Toxic
Bor	Cărbune, detergenți, reziduuri	Toxic
Crom	Acoperiri metalice	Esențial ca și Cr(III), toxic ca și Cr(IV)
Cupru	Acoperiri metalice, steril, deșeuri industriale	Oligoelement important, în concentrații ridicate toxic la nivelul plantelor și algeilor
Fluor (F ⁻)	Surse naturale geologice, deșeuri, aditivi din apă	Previne căderea dinților la nivel de 1 mg/L, toxic la niveluri mai ridicate
Iod (I ⁻)	Deșeuri industriale, săruri naturale, incluziuni ale apei de mare	Previne gușa
Fier	Deșeuri industriale, coroziune, ape acide din escavații	Nutrient esențial, pericol de fixare de către coloranți
Plumb	Deșeuri industriale, exploatare miniere, combustibili	Toxic, periculos pentru faună
Magneziu	Deșeuri industriale, ape acide din escavații, acțiune microbiană	Toxic pentru plante, pericol de fixare de către coloranți
Mercur	Deșeuri industriale, exploatare miniere, cărbune	Toxic, transformat în compuși de tip metil mercur de către bacteriile anaerobe
Molibden	Deșeuri industriale, surse naturale	Esențial pentru plante, toxic pentru animale
Seleniu	Surse naturale, cărbune	Esențial la nivele scăzute, nivele ridicate
Zinc	Deșeuri industriale, acoperiri metalice, plumbiuri	Element esențial, toxic pentru plante la nivele ridicate

Cantitatea de metale din natură este caracterizată de factorul de interferență (IF):

$IF = \frac{\text{cantitatea de emisii antropogene}}{\text{cantitatea de emisii naturale}}$

La o valoare $IF = 1$, adică 100%, emisia de metale din surse antropogene și naturale se află în echilibru. O valoare $IF > 100\%$ indică emisii antropogene puternice, de obicei cadmiu și plumb.

Cadmiul, ca poluant apare în ape din reziduurile industriale și ale industriei miniere. Este asemănător zincului și ca și acesta este prezent în apă în starea de oxidare +2. În mod natural, nivelul cadmiului în sol este în jur de $0,8 \mu\text{g/g}$, prezent în diverse minerale, asociat cu argilele din sol. În depunerile din separatoarele de nămol, deși acestea sunt formate din material heterogen și variabil, concentrația tipică a cadmiului este $0,8 \mu\text{g/g}$, deci de câteva sute de ori mai mare decât cea din sol. De aceasta trebuie ținut cont la deversarea acestor

depuneri peste sol care inițiază probleme legate de toxicitatea cadmiului. În acest nămol deversat, cadmiul este legat de materia organică. În figura 2.18 sunt prezentate principalele reacții ce apar în sol după apariția la nivelul acestuia a cadmiului din nămolurile separate.

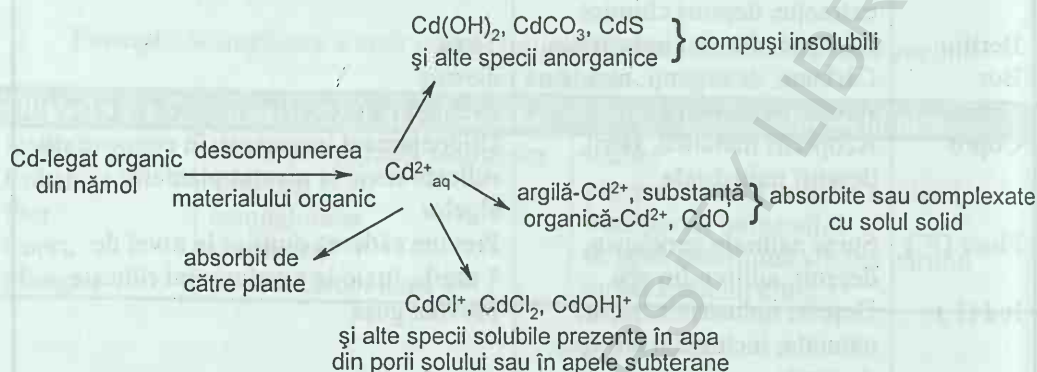
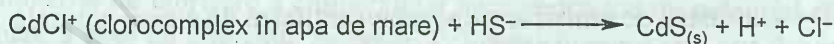
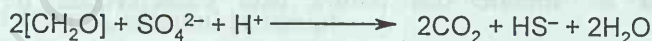


Fig. 2.18. Reacțiile biogeochimice ale cadmiului în sol în calitate de element în urme din nămolurile bazinelor de ape reziduale

Efectele intoxicațiilor acute cu cadmiu asupra omului sunt foarte periculoase. Produce creșterea puternică a presiunii arteriale, atacă rinichii, distruge țesutul testicular și celulele roșii ale sângelui. În mod specific, cadmiul înlocuiește zincul în unele enzime alterând prin aceasta stereostuctura enzimei căreia îi perturbă activitatea catalitică.

Cadmiul și zincul sunt poluanți obișnuiți ai apelor și sedimentelor din porturile ce au în vecinătate instalații industriale. Au fost găsite concentrații mai mari decât 100 ppm/g sediment uscat. În mod caracteristic, în timpul perioadei de calm de vară, când apele stagnează, stratul aerob de bază al apelor din porturi are o concentrație redusă de cadmiu, deoarece reducerea microbiană transformă ionul sulfat în sulfură care precipită cadmiul ca sulfură de cadmiu insolubilă:



Prin amestecarea apei din bazinul portului cu apa din afara acestuia sub acțiunea vânturilor puternice din timpul iernii se produce desorbția cadmiului din sedimente de către materialele solide suspendate care ulterior sunt încorporate în sedimente. Acesta este un exemplu pentru multitudinea de factori hidraulici, chimici, din soluție, particule solide, factori microbiologici care sunt implicați în transportul și distribuția unui poluant într-un sistem acvatic.

Plumbul anorganic ajunge în apă în stare de oxidare +2 și provine din surse de poluare industriale și exploatații miniere. Plumbul din benzina cu plumb (adaos de tetraetil plumb pentru creșterea cifrei octanice) constituie sursa majoră a plumbului atmosferic și terestru din care o mare parte ajunge eventual și în

sistemul apelor naturale. La aceste surse de poluare se pot adăuga zăcămintele cu minereuri de plumb care în unele locații pot contribui la prezența plumbului în apele naturale.

Plumbul este o neurotoxină, intoxicațiile acute cu plumb produc la om *boala saturnism* provocând disfuncții grave ale rinichilor, ale sistemului reproducător, ale ficatului, creierului și sistemului nervos central. Intoxicațiile cu plumbul din mediul înconjurător pot cauza anemie și retardări mentale la copii.

În Uniunea Europeană ca și în SUA s-au luat măsuri pentru a reduce riscul expunerilor la acțiunea plumbului. Acestea includ reducerea plumbului din benzine, reducerea folosirii sudurilor cu plumb, înlocuirea plumbului din vopsele.

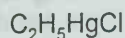
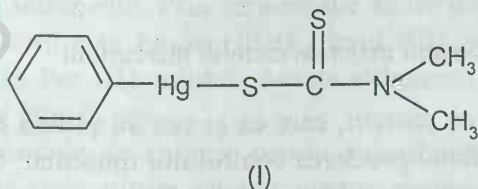
Cu excepția unor cazuri izolate, plumbul nu reprezintă o problemă majoră în apele de băut dovadă fiind faptul că încă mai sunt folosite conducte de plumb.

Mercurul pur, un metal, este mai puțin toxic decât vaporii de mercur și decât compușii solubili care sunt otrăvuri puternice. Spre deosebire de cadmiu, mercurul nu este o otrăvă cumulativă deoarece organismul posedă mecanisme naturale de eliminare.

În crusta Pământului, concentrația mercurului este cu trei ordine de magnitudine mai mică decât cea a cuprului. Poate fi prezent sub formă elementară sau în combinație cu sulf. Cel mai important mineral este sulfura de mercur divalent, cinabru, αHgS . În hidrosferă și în sedimente asociate poate exista în stările de oxidare 0, +1 și +2, dependent de condițiile oxidante sau reducătoare din mediu. Sub formă de combinații de Hg (II) sunt cele mai importante specii apoase când există condiții aerobe.

Aquo complexii mercurului au mare tendință de deprotonare. De aceea, chiar în condiții de mediu cu aciditate moderată, $\text{pH} = 4$, cele două specii dominante sunt mono- și dihidroxi complexi, dacă nu sunt prezenți în mediu alți agenți de complexare.

Mercurul este prezent în urme în numeroase minerale, rocile conținând în medie în jur de 80 ppb. Cărbunii fosili și lignitul conțin până la 100 ppb mercur sau mai mult. Prin folosirea acestora drept combustibili nivelul mercurului în mediu va crește. În scopuri industriale se folosesc anual cantități apreciabile de compuși anorganici ai mercurului (I) și (II) în top situându-se sulfura roșie de mercur (cinabru, HgS) folosită ca pigment mineral în vopsele (*roșu chinezesc*, *vermillon*). Compușii organici ai mercurului cu aplicații largi în practică sunt pesticide, în particular fungicide de tip fenil – dimetil ditiocarbamat de mercur (I) și clorura de etil mercur (II).



(II)

Timp de mai mulți ani s-a crezut că deversarea mercurului, de exemplu în lacuri, nu este dăunătoare, deoarece mercurul se depune pe fundul apei ca parte a sedimentului. Astăzi se știe că există numeroase bacterii care pot converti mercurul metalic respectiv compușii săi anorganici la cationul metilmercur CH_3Hg^+ care este solubil în apă sau la dimetil mercur $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ care este solubil în grăsimi. Acești compuși sunt deosebit de toxici și ajung la suprafața apei prin intermediul lanțului trofic, respectiv ajung în corpul peștilor. Agentul de metilare prin care mercurul, anorganic, este transformat în compuși metilmercurici este metilcobalamina, un analog al vitaminei B_{12} . Se pare că bacteriile care sintetizează metan produc metilcobalamina ca un intermediar din sinteză. Astfel, apele și sedimentele în care se produc descompuneri anaerobe asigură condiții pentru formarea de compuși metilmercurici. În apele neutre sau alcaline este favorizată formarea dimetilmercurului. Fiind volatil acesta poate scăpa ușor în atmosferă.

În figura 2.19 sunt prezentate principalele trăsături ale ciclului global al mercurului. Acest element este unic față de celelalte metale prin aceea că, în ciclul său din mediu sunt incluse, având contribuții importante, numeroase specii în fază gazoasă. Fără o recuperare potrivită, acestea sunt adăugate și eliberate în atmosferă. S-a estimat că în fiecare an sunt pierdute în atmosferă, în urma operațiilor de prelucrare și purificare (în regiunile cu industrie prelucrătoare a aurului) peste 100 tone de mercur.

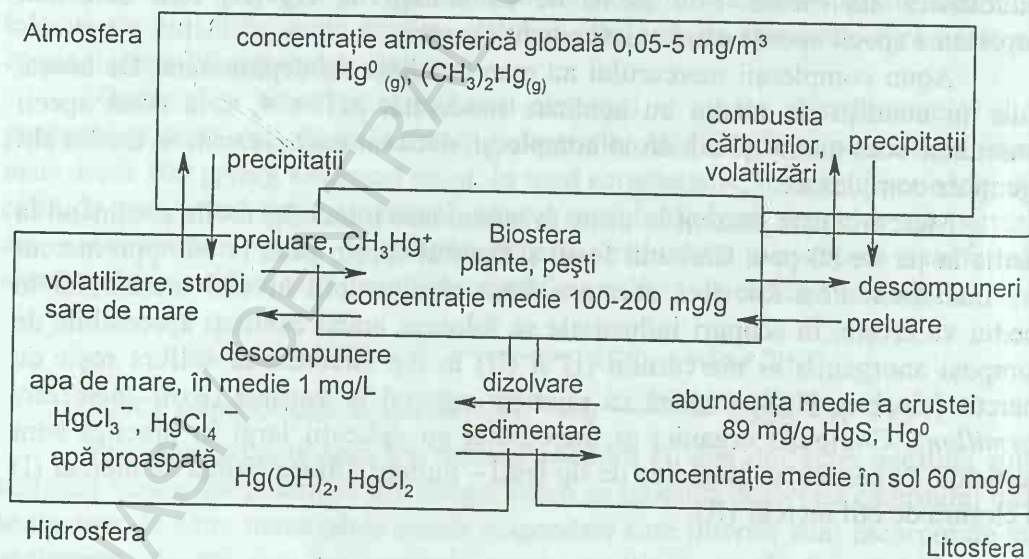


Fig. 2.19. Componentii majori ai ciclului mercurului

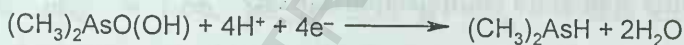
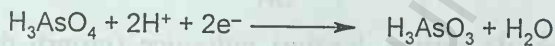
Simptomele intoxicației cu mercur, care ca și cea cu plumb este greu de diagnosticat în stadiul primar, includ pierderea controlului muscular, tulburări ale vederii, conducând în final la paralizie și blocaj renal. De asemenea, se constată

un comportament ciudat și deteriorare mutuală. Chiar și la nivelul anilor 1970 au fost sesizate în unele locuri din Canada nivele alarmante de mercur la pești.

Așa cum s-a menționat la început dintre cei mai semnificativi poluanți nemetalici (metaloizi) ai apelor face parte elementul **arsen**. O intoxicație acută cu arsen se produce la ingerarea a mai mult de 100 mg arsen. Ingestia unor cantități mai mici dar pe o perioadă mai lungă de timp dă naștere la intoxicații cronice. De asemenea, există evidențe asupra faptului că arsenul este un element carcinogenic.

Arsenul este prezent în crusta terestră la un nivel în medie de 2-5 ppm. Arderea combustibililor fosili introduce cantități mari de arsen în mediu mult mai mult decât ar ajunge în apele naturale. Arsenul se găsește în mineralele fosfatice și intră în mediu odată cu unii dintre compușii fosforului. Multe din pesticidele din primele generații (înainte de anii 1940) conțineau compuși toxici ai arsenului ca arseniat de plumb, $Pb_3(AsO_4)_2$, arsenit de sodiu, Na_3AsO_3 , verde de Paris, $Cu_3(AsO_3)_2$. O altă sursă de arsen în mediu sunt exploatarea miniere. Producții cu arsen sunt produși secundari din procesele de rafinare ale cuprului, aurului, plumbului și se acumulează în materiile reziduale.

Ca și mercurul, sub acțiunea bacteriilor, arsenul poate fi transformat în metil derivați mult mai mobili și mai toxici:



Spre deosebire de fosfor care este toxic numai în starea de oxidare +3, arsenul este otrăvitor și în starea de oxidare +5 deoarece compușii arsenului (V) se reduc ușor în organism la combinații ale arsenului (III).

În condiții geochimice care duc la contaminarea apelor cu arsen, acesta este de multe ori asociat cu prezența fierului, sulfului, materiei organice în aluviunile (depozitele) produse de către apă. Fierul eliberat prin erodarea pietrelor (rocilor) de către râuri formează depozite de oxid de fier pe suprafața pietrelor. Oxidul de fier acumulează arsen și astfel concentrația acestuia în apa râului crește. În continuare aceste particule sunt îngropate împreună cu materia organică degradată în sedimente. Prin fermentație anaerobă în condiții reducătoare în care materia organică este biodegradată, fierul (III) insolubil din oxidul de fier este transformat în fier (II) solubil. Acesta eliberează arsenul legat care astfel poate ajunge foarte bine în apă.

Standardele de calitate pentru apa de băut fixează limite foarte precise pentru metale grele, nitriți, nitrați, compuși organici (tabel 2.9).

Tabelul 2.9.

Parametri de calitate pentru apa de băut (conform WHO)

Parametru	Conținut maxim	Parametru	Conținut maxim	Parametru	Conținut maxim
Plumb	10 $\mu\text{g/L}$	Fluor	1,5 mg/L	Benzen	1,0 $\mu\text{g/L}$
Cadmium	5 $\mu\text{g/L}$	Nitrat ^a	50,0 mg/L	Benzo [a] piren	0,01 $\mu\text{g/L}$
Mercur	1 $\mu\text{g/L}$	Nitrit ^a	0,5 mg/L	PAK ^b	0,10 $\mu\text{g/L}$

a) Trebuie respectată condiția $c[\text{NO}_3^-]/50 + c[\text{NO}_2^-]/3$ să fie ≤ 1 unde $c = \text{mg/L}$;

b) Reprezintă suma cantităților de benzo [b] fluorantren, benzo [k] fluorantren, benzo [ghi] penten și indeno [1,2,3-cd] piren (vezi 4.7.2).

2.5.2. Metale și nemetale legate organic ca poluanți ai apelor

Într-un sistem acvatic trebuie luate în considerare două tipuri majore de interacțiuni metal – compus organic:

- complexarea, în mod curent chelatizare când este implicat un ligand organic;
- legături metal – atom de carbon, legături puternice (proprie derivaților organometalici) care nu disociază reversibil la pH scăzut sau la diluții ridicate; o particularitate a compușilor organometalici este faptul că starea de oxidare în care se găsește metalul în acești compuși de multe ori nu este stabilă și în afara compusului respectiv.

O serie de compuși ce rezultă din industrie, din activitățile urbane generale și din activitățile agricole ce pot să apară în apele de suprafață ca și în cele subterane au capacitatea de a complexa cu metalele. Când rezultă un compus insolubil efectul este de îndepărtare a metalului din faza apoasă. Dacă compusul rezultat este solubil, mobilitatea metalului spre mediul înconjurător este mărită. Există numeroase situații când creșterea solubilității este o preocupare majoră.

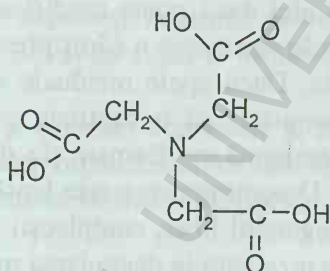
Dintre agenții de complexare care sunt eliberați ca efluenți în ape amintim:

- amoniac, rezultat din descompunerea deșeurilor organice ce conțin azot;
- sulfuri, sulfiți, sulfați din industria celulozei și hârtiei, funcție de procedeul folosit;
- fosfat – constituent al unor detergenți și de aceea prezent în apele reziduale municipale; eliminat din resturile agricole când s-au utilizat îngrășăminte cu fosfat;
- cianuri – folosite în diverse procese industriale ce includ extracția aurului din minereurile aurifere;

- acid etilen diaminotetra acetic (EDTA) – folosit în industrie pentru curățire, în industria fotografică, a textilelor și hârtiei; în unele țări, de exemplu Germania, este folosit și în industria detergenților;
- acidul nitrilotriacetic (NTA) – din structura detergenților în Canada sau în unele țări din nordul Europei.

Comportarea NTA în apă reprezintă un caz interesant de studiu asupra efectului produs de către un agent de complexare produs de om și introdus în apă naturală. Când folosirea sa este permisă, NTA este prezent în detergenți în concentrații în jur de 15% în greutate pentru a acționa ca agent eficient de legare a ionilor de calciu și a altor ioni prezenți în apă. Prin complexarea ionilor metalici este îmbunătățită acțiunea surfactanților din detergent.

Din formula acidului nitrilotriacetic:



se poate vedea că este un acid tricarboxilic ale cărui constante de disociere au valorile: $pK_{a_1} = 1,66$, $pK_{a_2} = 2,95$ și $pK_{a_3} = 10,28$. Complexarea cu ioni metalici este o reacție simplă într-o treaptă în care chelatantul, acidul nitrilotriacetic este coordonat cu metalul într-o configurație tetraedrică ce implică cele trei grupări carboxil și atomul de azot (fig. 2.20).

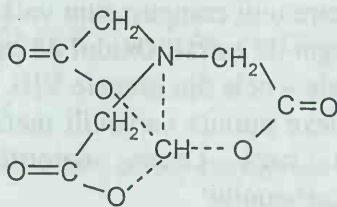


Fig. 2.20. Complexul tetraedric al cuprului cu acidul nitrilotriacetic

În tabelul 2.10 sunt date constantele de stabilitate, ca $\log K_f$ pentru un număr de complecși ai metalelor cu NTA.

Tabelul 2.10.

Valorile K_f pentru complexii 1:1 între ioni ai metalelor divalente și NTA

Ion metalic	$\log K_f$
Mg^{2+}	5,47
Ca^{2+}	6,39
Fe^{2+}	8,82
Fe^{3+}	15,90
Mn^{2+}	7,46
Cu^{2+}	12,54
Zn^{2+}	10,66
Pb^{2+}	11,34

Aceasta are legătură cu faptul că dacă NTA este prezent în apele orașenești, el poate fi lăsat aici dacă poate modifica solubilitatea metalelor, în special a metalelor din grupele secundare a căror prezență în concentrații ridicate în apa de băut este nedorită. Dacă apele reziduale sunt obiectul proceselor de tratament biologic, s-a demonstrat că o cantitate considerabilă din NTA este degradată prin digestie microbiană cu formare de dioxid de carbon, apă, azot anorganic și masă celulară. Descompunerea este lentă în condiții de temperatură scăzută. Spre deosebire de ligandul liber, complexii acestuia cu metalele nichel, cupru și plumb sunt aproape rezistenți la degradarea microbiană.

Concentrația NTA în apă este în jur de câteva sute $\mu g/L$, în special în climatul rece în care biodegradarea sa microbiană este incompletă.

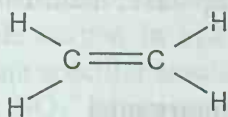
Din punct de vedere al proprietăților lor toxice, compușii organometalici pot fi clasificați astfel:

- compuși organometalici în care componenta organică este o grupare alchil, ca de exemplu restul etil din tetraetil plumb (CH_3-CH_2)₄Pb;
- carbonilii dintre care unii compuși sunt volatili și chiar toxici conținând oxid de carbon legat de metal. Oxidul de carbon reacționează cu unele metale tranziționale – cele din grupele VIB, VIIB, VIIIB cu formare de combinații complexe numite carbonili metalici. Monoxidul de carbon funcționează ca bază Lewis, datorită perechii de electroni neparticipanți ai carbonului:

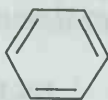


Cea de a doua structură este mai probabilă fiind confirmată de numeroase date experimentale. Starea de oxidare a metalului în carbonili este cel mai adesea zero. Carbonilii metalici sunt foarte toxici, $Ni(CO)_4$ este mult mai toxic decât CO iar $Co_2(CO)_8$ este ceva mai puțin toxic;

- compușii organometalici în care partea organică este reprezentată de un grup donor de electroni π așa cum sunt etilena (I) sau benzenul (II).



(I)



(II)

Interacțiunea dintre metalele prezente în urme și compușii organici în apele naturale este foarte diversă. Totuși partea organică poate fi reprezentată atât de specii de poluanți organici (ca EDTA) sau molecule organice de origine naturală (ca acizii fulvinici). Aceste interacțiuni sunt influențate, deși în unele cazuri la rândul lor joacă un rol în echilibrarea redox, de formarea și dizolvarea precipitatelor, formarea și stabilitatea coloizilor, reacții acido-bazice, reacții ale microorganismelor în apă.

Interacțiunile metal – substanțe organice pot mări sau micșora toxicitatea metalelor din ecosistemele acvatice și au o influență puternică asupra creșterii algelor din apă.

Astăzi diferiți compuși organici conținând și metale sunt folosiți pe scară largă. Majoritatea compușilor organometalici folosiți în practică conțin staniu, producția lor atingând nivelul de 40 000 t/an. Cei mai cunoscuți sunt prezentați în figura 2.21.

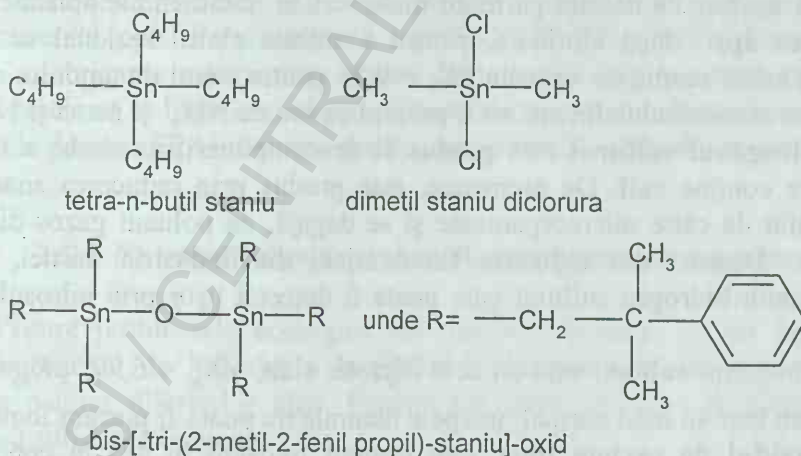


Fig. 2.21. Exemple de compuși organici cu staniu

Aplicațiile industriale majore ale compușilor organici cu staniu sunt de fungicide (acaricide) dezinfectanți, catalizatori, precursori pentru formarea filmelor de SnO_2 pe sticlă.

Din cauza aplicațiilor lor, în apropierea sau în contact cu bazinele de apă, compușii organici ai staniului sunt poluanți ai apei cu potențial mare și sunt

corelați cu anumite perturbări produse la pești, midii, scoici etc. Pentru a asigura protecția acestora, legislația internațională prevede norme foarte stricte în ceea ce privește nivelul compușilor antifungici de tip TBT, inclusiv folosirea acestora în vopsirea exterioară a ambarcațiunilor.

2.5.3. Poluanți anorganici

În afara substanțelor elementare, metale și nemetale, prezentate mai sus ca poluanți ai bazinelor acvatice mai există și alte specii de poluanți anorganici ca ionul de cianură, amoniac, dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, nitriți, sulfiți, perclorați.

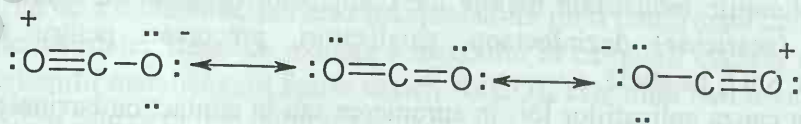
Anionul de **cianură** este probabil cel mai toxic poluant prezent în apă sub forma acidului slab HCN cu $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$. Ionul de cianură are o afinitate mare pentru numeroși ioni metalici. De exemplu, cu ionul fier (II) ionul de cianură formează ionul complex $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mult mai puțin toxic. Deoarece cianurile metalelor alcaline sunt folosite pe scară largă în industria pentru curățire și acoperiri electrice ale unor metale, în operații de procesare în industria minereurilor, în sinteze organice, reziduurile toxice de cianuri ajung foarte ușor în special în apă, dar și în sol sau chiar în aer.

Amoniacul reprezintă produsul inițial de descompunere a reziduurilor organice cu azot din apă. Prezența sa frecventă este un indiciu pentru prezența reziduurilor organice în apă. Nivele excesive de azot amoniacal produc probleme în calitatea apelor. Pe de altă parte de multe ori în tratamentele aplicate pentru potabilizarea apei, după clorinare, pentru a anihila clorul rezidual se adaugă amoniac. Ținând seama de valorile $pK_a = 9,26$ pentru ionul de amoniu, cea mai mare parte a amoniacului din apă va fi prezent ca ion de NH_4^+ și nu ca și NH_3 .

Hidrogenul sulfurat este produs al descompunerii anaerobe a materiei organice ce conține sulf. De asemenea, este produs prin reducerea anaerobă a ionului sulfat de către microorganisme și se degajă, ca poluant gazos din apele geotermale. Deșeuri din industria fitochimică, din industria hârtiei, textilă, pielăriei conțin hidrogen sulfurat care poate fi detectat ușor prin mirosul său de ouă stricate.

Hidrogenul sulfurat este un acid diprotic slab, $pK_{a1} = 6,99$, $pK_{a2} = 12,92$ motiv pentru care în mod normal, în apele naturale nu poate fi prezent ionul S^{2-} .

Dioxidul de carbon liber este prezent frecvent în apă în concentrații ridicate datorită descompunerii materiei organice. Molecula de dioxid de carbon este liniară, simetrică cu atomul de carbon hibridizat sp și atomii de oxigen hibridizați sp^2 . Pentru reprezentarea moleculei au fost formulate trei structuri de rezonanță:



Dioxidul de carbon este solubil moderat în apă. O soluție apoasă saturată de dioxid de carbon are o concentrație de 0,033M. Aproximativ 0,4% din dioxidul de carbon dizolvat reacționează cu apa formând acid carbonic. Nivele excesive de dioxid de carbon în apă o pot face mult mai corozivă și pot fi periculoase pentru viața speciilor acvatice.

Ionul de nitrit, NO_2^- se găsește în apă la o stare de oxidare intermediară a azotului. Ionul de nitrit este adăugat în cazul unor procesări industriale ale apei pentru a inhiba coroziunea. În apa de băut nivelul ionului NO_2^- rar trece peste 0,1 mg/L.

Ionul sulfid, SO_3^{2-} este prezent în unele ape reziduale industriale. Sulfitul de sodiu este adăugat apelor din industria alimentară la fierbere drept consumator de oxigen:



De amintit că un alt consumator pentru oxigen este hidrazina:



În apele naturale date fiind valorile pK_a ale acidului sulfuros ($pK_{a1} = 1,76$ și $pK_{a2} = 7,20$), sulfiții pot exista fie ca ioni HSO_3^- , fie SO_3^{2-} , independent de pH.

Ionul perclorat, ClO_4^- apare ca o problemă de poluare a apei numai în anumite zone. Prezența sa în apă nu a fost cunoscută până în anii 1990 când, cu ajutorul metodelor cromatografice a putut fi evidențiat până la nivel de concentrație de ppb. Percloratul de amoniu, NH_4ClO_4 , este folosit ca agent oxidant la fabricarea substanțelor pentru detonarea rocilor și astfel apare ocazia ca ionul perclorat să intre în circuitul poluanților. Agenția de Protecție a Mediului din Statele Unite (EPA) fixează pentru apa potabilă o limită în jur de 1 ppb perclorat.

2.5.4. Nutrienții algelor și eutrofizarea bazinelor acvatice

Printre problemele ecologice ale mediului acvatic, un rol important îl ocupă fenomenul de înflorire a bazinelor închise și a apelor marine litorale, fenomen datorat diferitelor alge. Fenomenul apare în urma poluării mediului acvatic cu substanțe biogene.

Substanțele implicate în circuitul biologic suferă schimbări biochimice successive ca în final să ajungă iarăși în mediul acvatic. Se poate face o analogie între transformările biochimice din circuitul biologic cu reacțiile chimice ce se produc în lanț. Astfel, elementele biogene și produșii de metabolism participă în calitate de „transportori ai lanțului” metabolismului ecologic. În lipsa acțiunilor antropogene, inițierea procesului în lanț are loc ca urmare a reacțiilor din interiorul bazinelor acvatice.

Schematic, ciclul metabolic poate fi reprezentat astfel (fig. 2.22):

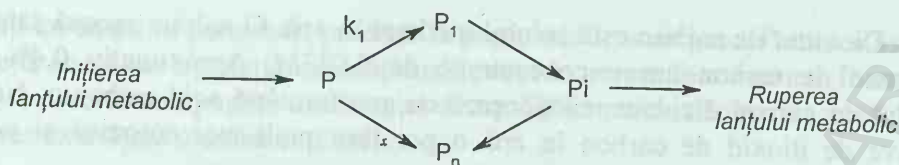


Fig. 2.22. Reprezentarea schematică a lanțului metabolic

unde: n – lungimea lanțului metabolic;

k_1 – constanta de viteză pentru transformarea biochimică a elementului P în prima verigă a lanțului metabolic;

P_1, P_n – forme intermediare rezultate din transformarea elementului P .

Se consideră ca început al lanțului metabolic pătrunderea în mediul acvatic a macro- și micronutrienților (tabelul 2.11), a diverselor forme minerale ale azotului, fosforului sau a substanțelor organice ușor asimilabile. Ca indiciu cantitativ pentru procesele metabolice din interiorul bazinelor acvatice poate servi cantitatea totală de substanțe organice sintetizate într-o anumită unitate de timp prin fotosinteză.

Ruperea lanțului metabolic se produce prin evacuarea substanțelor organice și a elementelor biogene din bazinele acvatice, prin depozitarea lor în depunerile de fund, prin recoltarea producției piscicole etc.

Tabelul 2.11.

Nutrienți esențiali pentru plante

Nutrient	Sursa	Funcție
MACRONUTRIENȚI		
Carbon (CO_2)	atmosferă, descompuneri	constituent al biomasei
Hidrogen	apă	constituent al biomasei
Oxygen	apă	constituent al biomasei
Azot (NO_3^-)	descompuneri, poluanți, atmosferă (din organisme fixatoare de azot)	constituent al proteinelor
Fosfor (fosfați)	descompuneri, minerale, poluanți	constituent al acizilor nucleici ADN, ARN
Potasiu	minerale, poluanți	funcție metabolică
Sulf (sulfat)	minerale, poluanți	proteine, enzime
Magneziu	minerale, poluanți	funcție metabolică
Calciu	minerale, poluanți	funcție metabolică
MICRONUTRIENȚI		
B, Cl, Co, Cu, Fe, Mo,	minerale, poluanți	funcție metabolică și/sau
Mn, Na, Si, V, Zn		constituent al enzimelor

În realitate, în condiții naturale lanțul metabolic nu corespunde reprezentării simplificate din figură deoarece el constă dintr-o mulțime de cicluri

metabolice care se intersectează reciproc. Odată cu îmbogățirea mediului acvatic cu forme biogene, crește viteza de rotire a lanțului metabolic.

Degradarea biomasei nu este exclusiv un proces microbian ce controlează cantitatea de oxigen dizolvată în apă. Alte organisme, în special algele afectează nivelul de oxigen. Cu ajutorul legii lui Henry se calculează concentrația oxigenului molecular la 25°C într-o apă bine aerată:

$$[G]_l = K_H \cdot P_g \text{ mol/L} \quad (1)$$

unde K_H = constanta lui Henry; din tabele, pentru oxigen are valoarea $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot P_a^{-1}$;

P_g = presiunea parțială a gazului, P_a .

Se calculează presiunea parțială a oxigenului pe baza fracției molare a oxigenului în atmosferă (X_{O_2}), a presiunii de vapori a apei (P_{H_2O}) la 25°C și a presiunii atmosferice (P^0) la 25°C.

$$P_{O_2} = (P_0 - P_{H_2O}) \cdot X_{O_2} \quad (2)$$

$$P_{O_2} = (1,01 \cdot 10^5 - 3,2 \cdot 10^3) \cdot P_a \cdot 0,209 = 2,04 \cdot 10^4 P_a$$

Înlocuind în ecuația (1) se obține concentrația oxigenului molecular în apă, care este în jur de $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$[O_2]_{aq} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot P_a \cdot 2,04 \cdot 10^4 P_a$$

$$[O_2]_{aq} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 8,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

Creșterea algelor creează un ciclu zilnic în jurul acestei valori (fig. 2.23).

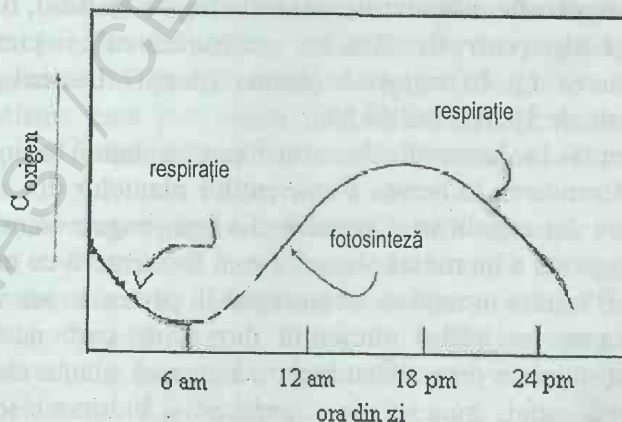
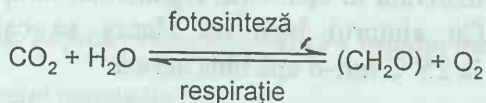


Fig. 2.23. Variația zilnică a concentrației de oxigen în bazinele de apă ce conțin alge

Pe lângă alți factori, valoarea concentrației oxigenului din apă depinde de populația de alge și de temperatura apei. Ciclul este ușor explicat luând în considerare reacția reversibilă care corespunde procesului de fotosinteză, respectiv de respirație:



Cum se poate observa din figură, ciclul de creștere al algelor produce modificări ale concentrației oxigenului în timpul zilei și diminuează concentrația în timpul nopții. Aceasta poate fi urmată de alte modificări și anume, schimbări de pH și o posibilă precipitare a carbonatului de calciu.

Diferiți compuși prezenți în apă sunt substraturi care pot fi degradate și contribuie la sărăcirea apei în oxigen. În mod obișnuit, componenții organici ai biomasei nevii – alge moarte și plante, deșeuri organice din ape reziduale municipale sau surse industriale – sunt donori majori de electroni.

Eutrofizarea, derivat de la cuvântul din limba greacă ce înseamnă „bine hrănit”, bine alimentat, reprezintă poluarea organică, mai ales a apelor continentale, datorită introducerii unor cantități excesive de nutrienți **ca urmare a activității umane**. În condiții naturale, procesul de îmbogățire a apelor în substanțe organice se face foarte lent (la scară geologică) și corespunde cu evoluția normală a ecosistemului, determinând succesiunea sa ecologică, cu trecerea de la tipul **oligotrof** la cel **eutrof**. Omul accelerează acest proces prin evacuarea în ape a unor mari cantități de substanțe organice fermentescibile bogate mai ales în fosfor și azot.

În mod curent, termenul eutrofizare este folosit pentru a descrie starea lacurilor sau rezervoarelor cauzată printr-un exces de creștere a algelor. Reprezintă un proces natural de evoluție a bazinului acvatic. Din momentul apariției, bazinul acvatic trece, în condiții naturale, prin câteva stadii de dezvoltare: **ultraoligotrofic, oligotrofic, mezotrofic iar în final, bazinul acvatic devine eutrofic și hipereutrofic**. Are loc „îmbătrânirea” și pierirea bazinului acvatic, transformarea lui în mlaștină (durata „vieții” bazinelor acvatice, în condiții naturale este de 10-100 mii de ani).

Prima treaptă în procesul de eutrofizare a unui bazin de apă este reprezentată de pătrunderea în acesta a nutrienților plantelor din scurgerile de la cumpăna apelor sau din canalizări. Corpurile din apă, bogate în nutrienți, produc apoi o creștere exagerată a biomasei plantelor prin fotosinteză cu mici cantități de biomasă animală. Biomasa moartă se acumulează în partea de jos a lacurilor unde parțial se descompune reciclând nutrienții: dioxid de carbon, fosfor, azot și potasiu. Dacă lacul nu este prea adânc încep să crească plante ce au rădăcini în adâncuri accelerând astfel procesul de acumulare a biomasei solide în bazin. Eventual, se formează mlaștini care în final vor da naștere la lunci, fânețe sau chiar păduri.

Eutrofizarea este un fenomen natural, responsabil pentru formarea depozitelor uriașe de turbă și cărbuni. Așa cum s-a menționat, activitatea umană poate accelera acest proces. Explicația pentru aceasta este simplă: cei mai mulți nutrienți necesari pentru creșterea plantelor și algelor (tabelul 2.9) sunt disponibili în cantități adecvate din surse naturale – fosforul și potasiul din formațiuni minerale, azotul din atmosferă de unde a fost fixat de către bacterii, cianobacterii sau din descărcările electrice din atmosferă. Cei care sunt limitativi, sunt de fapt nutrienți care reprezintă elementul central al diverselor îngrășăminte – azot, fosfor și potasiu. Toți sunt prezenți în apele de canalizare și desigur în deversările ce provin din câmpurile agricole puternic fertilizate. De asemenea, pot fi constituenți ai diferitelor tipuri de ape reziduale industriale. O altă sursă de poluare o constituie construcția rezervoarelor de apă fără curățarea corespunzătoare a albiei.

În unele cazuri, azotul sau chiar carbonul pot fi nutrienți limitativi pentru viteza de creștere a algelor. Este cazul particular al apei de mare în care prezența azotului și a micronutrientului fier poate fi limitată.

În afara poluării mediului acvatic cu substanțe biogene, drept factori antropogeni de eutrofizare a bazinelor acvatice mai servesc: micșorarea schimbului de apă, construcția digurilor, formarea zonelor de apă stagnantă, poluarea apei. Prin procesul de eutrofizare a bazinului acvatic se înrăutățește starea lui sanitară. Se înmulțesc speciile de organisme parazitare, microflora patogenă și virusii, apar cazuri de îmbolnăvire a păsărilor înotătoare, a animalelor și a oamenilor, prin intermediul apei. Se declanșează boli ca holera, hepatita, febra tifoida. Un foarte mare pericol prezintă „înflorirea” apei cu alge albastru-verzui și cu alte specii de alge toxice.

Așa cum s-a menționat la începutul paragrafului 2.5 „înflorirea” apei face parte din fenomenul de poluare naturală. Algele albastru-verzui ocupă o poziție intermediară între bacterii și plante, motiv pentru care sunt numite adeseori cianobacterii. Aceste alge, apărute pe Pământ cu mai bine de 3 miliarde de ani în urmă, au fost primele organisme fotosintetizatoare care au format atmosfera aerobă a Pământului. Îmbinarea fotosintezei cu proprietatea de a asimila substanțe organice din mediul exterior (exogen) asigură o înaltă adaptabilitate acestor organisme care pot exista în diferite condiții ecologice. Acest tip de alimentare, prin fotosinteză și din mediul exterior se numește *alimentare microtrofică*.

Algele albastru-verzui se găsesc în mediu aproape peste tot: în apele de suprafață și în depunerile de fund, în izvoarele calde cu temperaturi de până la 80°C, la suprafața zăpezii, deasupra și în interiorul solului (inclusiv la suprafața solurilor uscate, de pustiu) sub formă de celule autonome sau în simbioză. Precursorii dezvoltării în masă a algelor albastru-verzui sunt, de obicei, algele diatomee și cele verzi. Algele albastru-verzui sunt unicii locuitori ai Pământului capabili să asimileze următoarele patru gaze:

- dioxidul de carbon, prin fotosinteză ca la plantele verzi;
- oxigen molecular, prin respirație;
- azot molecular, realizând fixarea azotului;
- hidrogen sulfurat (ca bacteriile în procesele hemosintezei).

Datorită vacuolelor cu gaze, algele albastru-verzui migrează ușor de la suprafața apei spre depunerile de fund respectiv în apă. În perioadele de „înflorire” concentrația algelor ajunge la milioane celule/mL apă.

Efectele negative, dispariția păsărilor înotătoare, a animalelor, a oamenilor după „înflorirea” algelor albastru-verzui, se datorează producerii de algotoxine de către celulele algelor muribunde. Acestea nu au nici miros, nici culoare, rezistă la sterilizare prin fierbere și multe dintre ele sunt solubile în apă. Pericolul este cu atât mai mare atunci când „înflorirea” algelor se produce în sursele de apă potabilă.

2.5.5. Aciditatea, alcalinitatea și solubilitatea

Viața în apă este foarte sensibilă la valori de pH extreme. În mare măsură datorită efectelor osmotice organismele nu pot trăi într-un mediu ce are o salinitate la care ele nu sunt adaptate. Din acest motiv, peștii de apă dulce mor dacă ajung în apele oceanice tot așa cum peștii de apă sărată nu pot trăi în apă proaspătă. Excesul salin omorâie rapid și plantele dacă acestea nu sunt adaptate. În figura 2.24 este reprezentată o curbă generală de creștere a organismelor acvatice funcție de valoarea pH -ului. Așa cum reiese din reprezentarea variației pH -ului, aceasta determină o curbă simetrică ce evidențiază că viața nu este posibilă la pH puternic acid, respectiv bazic.

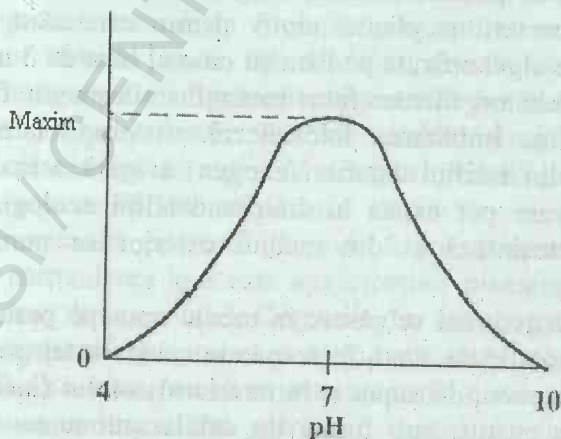


Fig. 2.24. Reprezentarea grafică a creșterii organismelor acvatice ca funcție de pH

Cel mai întâlnit **poluant acid** în apă provine din scurgerile diverselor exploatări miniere și este acidul sulfuric prezent în acestea ca urmare a oxidării

microbiene a piritei sau a altor sulfuri din minereuri. Valoarea pH -ului în aceste ape poluate acid poate coborî sub 3. În aceste condiții toate formele de viață acvatică pier cu excepția bacteriilor care mediază oxidarea piritei și a fierului (II) și cărora le merge bine în condiții de pH scăzut. Apele industriale reziduale au în mod frecvent potențial de a determina o aciditate puternică a apei. Prin oxidarea cu aer a poluantului dioxid de sulf se ajunge la acid sulfuric care pătrunde în apele naturale sub forma precipitațiilor (ploilor) acide. Dacă apa nu are sub nicio formă contact cu minerale bazice așa cum sunt calcarele, piatra de var, pH -ul apei devine periculos de coborât (tipic pentru unele lacuri din Canada).

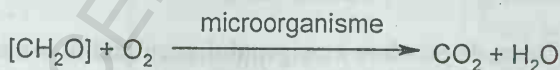
Excesul de **alcalinitate**, însoțit frecvent de un pH ridicat în general, nu provine din surse antropogene. În numeroase zone geografice solul și stratul mineral sunt alcaline și transmit această alcalinitate ridicată apei. Evident că activitatea umană poate agrava această situație.

Salinitatea apei poate crește datorită activităților umane. Apa ce trece prin sistemele municipale de apă în mod inevitabil se încarcă cu sare din surse de apă moale reîncărcată cu clorură de sodiu. Irigațiile și o producție agricolă intensivă sunt uneori cauza unei creșteri ridicate a conținutului de sare în unele regiuni dacă există posibilitatea ca prin irigare apa să spele în drumul său soluri bogate în sulfați de sodiu, magneziu, calciu.

Evaporarea apei în cazul verilor fierbinți, uscate conduce la apariția unor terenuri bogate în săruri care nu pentru mult timp mai pot asigura creșterea plantelor. Cu timpul aceste terenuri ies din circuitul agricol.

2.5.6. Oxigen, oxidanți și reducători

Oxigenul este o specie importantă, vitală pentru apă. În mediul acvatic, oxigenul este consumat rapid prin oxidarea substanțelor organice:



Dacă apa nu este aerată suficient, ca de exemplu în curgerile turbulente ale curenților puțin adânci, apa pierde ușor oxigenul, astfel încât ea nu mai poate constitui suport pentru viața acvatică superioară.

În plus față de consumarea oxigenului în oxidările substanțelor organice, oxidări catalizate de către microorganisme, oxigenul din apă poate fi consumat și în biooxidările substanțelor ce conțin azot:



ca și în oxidările chimice sau biochimice ale agenților reducători chimici:



Toate aceste procese contribuie la dezoxigenarea apei.

Gradul de consumare a oxigenului din apă pentru oxidarea mediată de către microorganisme a poluanților poartă numele de *cererea biochimică de oxigen* (sau consumul biologic de oxigen) **BOD**. Acest parametru se măsoară curent prin determinarea cantității de oxigen necesară microorganismelor acvatice pentru o perioadă de 5 zile.

În același timp, poluanții oxidabili din curenții de apă produc o curbă de pierdere tipică ca cea prezentată în figura 2.25. Inițial, un curent bine aerat, nepoluat este relativ liber de materiale oxidabile iar nivelul oxigenului este ridicat și populația bacteriană relativ scăzută. Prin adaos de poluanți oxidabili nivelul oxigenului scade deoarece reaerarea nu poate asigura același nivel ca și consumul. În zona de descompunere populația bacteriană crește.

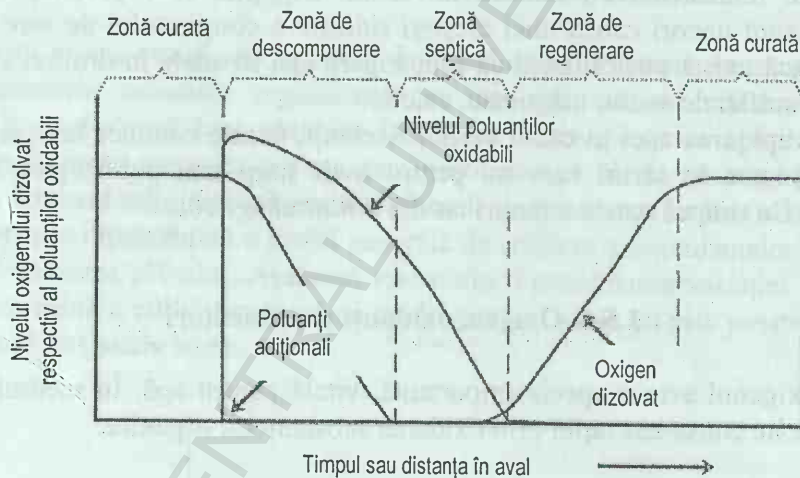


Fig. 2.25. Curba de pierdere a oxigenului, rezultată în urma adăugării de materiale poluante oxidabile unui curent de apă

Zona septică este caracterizată printr-un nivel ridicat al populației bacteriene și un nivel foarte scăzut al oxigenului. Zona septică se termină când poluantul oxidabil este epuizat după care începe recuperarea zonei. În zona de recuperare, populația bacteriană descrește iar nivelul oxigenului dizolvat crește până când apa își recapătă condițiile sale originale.

Deși BOD este o măsură rezonabilă și realistă a calității apei în măsura în care oxigenul este implicat, testul pentru determinarea sa este consumator de timp și relativ greoi. Frecvent se determină carbonul organic total (TOC) prin oxidarea catalitică a carbonului din apă și măsurarea dioxidului de carbon care se eliberează. Testul este preferat, deoarece TOC este determinat ușor prin analiza instrumentală.

2.5.7. Poluanți organici

Apele de canal (vezi tabelul 2.12) domestice, comerciale, din procesarea alimentelor, din surse industriale, conțin o mare varietate de poluanți, inclusiv poluanți organici. Unii dintre aceștia, în special substanțele manifestă cerere biochimică de oxigen (BOD) – uleiuri, grăsimi și solide – sunt îndepărtate prin tratamentul primar și secundar al apelor de canal. În schimb, altele, cum sunt sărurile, metalele grele, compuși organici rezistenți la degradare nu sunt îndepărtați eficient.

Tabelul 2.12.

Constituenți primari ai apelor de canal din sistemul de canalizare orășenească

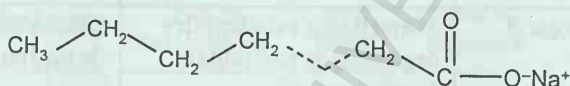
Constituent	Surse potențiale	Efecte în apă
0	1	2
Substanțe care necesită oxigen	Majoritatea substanțelor organice, în particular fecale umane	Consumă oxigenul dezvoltat
Materiale refractare organice Virusi	Deșeuri industriale, deșeuri menajere Deșeuri umane	Toxice pentru viața acvatică Cauzează boli (posibil cancer); cauză majoră care limitează reciclarea apelor de canal prin sistemele de apă
Detergenți	Detergenții casnici	Inestetice, intervin în îndepărtarea uleiurilor și grăsimilor, nocive pentru viața acvatică
Fosfați Grăsimi și uleiuri	Detergenți Reziduuri de la gătit, industria alimentară, reziduuri industriale	Nutrienți pentru alge Inestetice, nocive pentru unele organisme din apă
Săruri	Deșeuri umane, agenți de înmuiere pentru apă, reziduuri industriale	Cresc solubilitatea apei
Metale grele	Reziduuri industriale, laboratoare chimice	Toxice
Agenți de chelatare	Unii detergenți, reziduuri industriale	Solubilizează ionii metalelor grele, transportă ionii metalelor grele
Solide	Toate sursele	Inestetice, nocive pentru viața acvatică

O problemă majoră cu apele de canalizare o constituie evacuarea noroiului rezultat în urma tratamentului acestora. Acest noroi conține material organic care continuă să se degradeze încet – materia organică persistentă și metalele grele. Faptul că acest noroi conține metale grele, potențial periculoase, determină probleme legate de păstrarea în condiții sigure a acestuia.

Un oraș modern cu o populație în jur de 3 – 4 milioane locuitori produce anual în apele de canalizare în jur de 3 milioane tone noroi.

2.5.7.1. Săpunuri, detergenți ca poluanți

Acțiunea de curățare a săpunului se datorează în principal capacității sale de emulsionare și capacității de scădere a tensiunii superficiale a apei. Săpunurile sunt săruri ale acizilor grași superiori având o formă alungită. La un capăt posedă o grupare polară, hidrofilă, în timp ce restul hidrocarbonat al moleculei este hidrofob.



Datorită acestei structuri, moleculele de săpun sau mai exact anionii lor, au tendința de a se acumula la suprafața despărțitoare a soluției față de mediul înconjurător, orientându-se cu grupa COO^- înspre apă.

Acumularea moleculelor de săpun pe interfața soluție-aer explică tensiunea superficială mică a soluțiilor de săpun și deci puterea de udare mare a acestor soluții. Dacă soluția de săpun vine în contact cu un lichid nemiscibil cu apa ca de exemplu o grăsime lichidă, un ulei mineral, moleculele de săpun se orientează perpendicular pe suprafața despărțitoare, cu carboxilul spre apă și radicalul hidrocarbonat spre ulei (fig. 2.26).

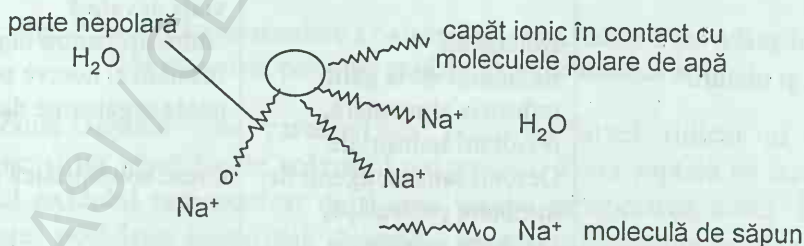


Fig. 2.26. Particula unei emulsii ulei/apă

Prin aceasta se micșorează tensiunea superficială a uleiului care dobândește din cauza aceasta tendința de a-și mări suprafața. Dacă este agitat se transformă în picături mici ce se împrăștie în soluția de săpun. Se formează o emulsie iar săpunul joacă rolul unui *emulgator*.

În mod asemănător moleculele de săpun aderă pe suprafața corpurilor solide fixându-se cu restul hidrocarbonat spre particula solidă și grupele COO^- spre exterior. Aceste grupe COO^- se înconjoară cu o atmosferă de molecule de apă, făcând posibilă solubilizarea particulei solide, chiar dacă aceasta este foarte mare. Printr-un astfel de proces săpunul poate deplasa particule solide diverse: de grăsime, ulei, proteine, funingine, argilă, oxid de fier, dispersându-le sau emulsionându-le.

Principalul dezavantaj al săpunului ca agent de curățare se datorează faptului că săpunul solubil (numai săpunurile metalelor alcaline și de amoniu sunt solubile în apă) reacționează cu cationii divalenți (Ca^{2+} , Mg^{2+}) din apă formând săruri insolubile care se depun pe rufele spălate sau în mașina de spălat:



Dacă se folosește o cantitate suficientă de săpun, întreaga cantitate de cationi divalenți poate fi îndepărtată prin reacția lor cu săpunul care îi transformă în săruri insolubile. Excesul de săpun ajuns în apele de canal sau într-un sistem acvatic va precipita, cât timp sunt prezenți în exces și ionii calciu și magneziu din acestea. Prin aceasta, orice efect pe care săpunul l-ar avea în soluție este eliminat. Fiind biodegradabil, săpunul este eliminat complet din mediu astfel că el nu ridică probleme de poluare substanțiale.

În afara săpunurilor, multe alte substanțe cu o grupare polară, alta decât grupa carboxil, fixată de o catenă hidrocarbonată de oarecare lungime, posedă proprietăți mai mult sau mai puțin asemănătoare cu cele ale săpunurilor.

Prođuși ai mării industriei chimice, detergenții sintetici au proprietăți bune de curățare și avantajul că nu formează săruri insolubile cu ionii de calciu și magneziu. Detergenții mai au un avantaj, și anume, fiind săruri ai unor acizi organici relativ tari ei nu vor precipita din apă ca acizi liberi insolubili (hidroliza sărurilor, proprietate nedorită pentru săpunuri).

Potențialul detergenților de a contamina apa este ridicat datorită consumului casnic ridicat, consumului datorat diferitelor instituții (spitale, cantine, cămine etc.) și consumului în diverse ramuri industriale în special textile, pielărie (ca detergenți, agenți de udare, emulgatori, dispersanți).

Proprietățile acestor produși care se pot cuprinde sub denumirea de „agenți cu activitate superficială” variază în funcție de structură. S-a observat că activitatea superficială nu apare decât în compușii cu catene hidrocarbonate mai lungi decât C_8 . Din punct de vedere al naturii grupelor polare se disting trei clase mai importante (tabelul 2.13).

În principal, agenții cu activitate superficială pot fi împărțiți astfel:

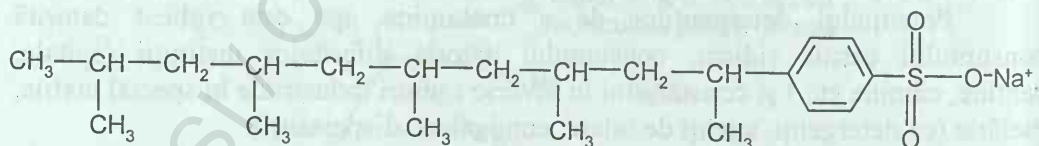
- *agenți anionici* în care grupa polară este SO_3^- (sau SO_3Na). Spre deosebire de săpunuri pot fi utilizați în soluție acidă sau în apă dură deoarece sulfonații de calciu și magneziu sunt solubili în apă;
- *agenți cationici*, conțin o grupă polară anionică. Compușii din această grupă conțin legată de o catenă hidrocarbonată lungă o grupă cuaternară de amoniu motiv pentru care se numesc și „săpunuri inverse”. Sunt dezinfectanți foarte eficienți și flocculează proteinele bacteriene ce poartă o sarcină negativă;
- *agenți neionici*, conțin o grupă polară neionică formată din mai mulți atomi de oxigen eterici și o grupă OH alcoolică marginală. Neavând o sarcină electrică, acțiunea detergentă a acestor compuși este independentă de pH-ul soluției sau de prezența altor ioni.

Tabelul 2.13.

Principalele clase de agenți cu activitate superficială

Tip compuși, formula generală	Clasa de compuși	Exemple
AGENȚI ANIONICI		
$\text{RO-SO}_3\text{Na}$	Săruri de sodiu ai sulfatilor acizi de alcooli superiori	Sulfatul alcoolului octadecilic $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{OSO}_3\text{Na}$
RSO_3Na	Acizi sulfonici alifatici superiori cu o catenă alifatică lungă în moleculă	Acizi sulfonici superiori din petrol

Ingredientul cheie al detergentilor este un **surfactant** sau un agent activ de suprafață care acționează ca agent de udare și ca agent de curățire. Surfactanții se concentrează la interfața apei cu gazele (aer), cu solidele (murdărie), cu lichide nemiscibile (uleiuri). Acest lucru este posibil datorită **structurii amfifile** ca și cea a săpunurilor:

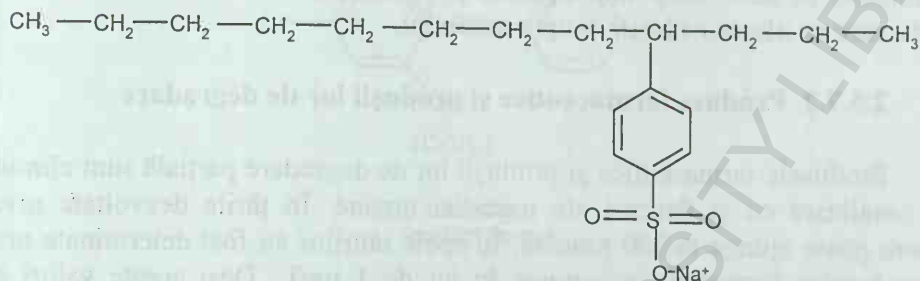


alchil benzen sulfonat (ABS)

Alchil benzen sulfonații au fost timp de mai mulți ani cei mai folosiți agenți activi de suprafață din formulările de detergent. Au însă dezavantajul că sunt biodegradați foarte lent datorită structurii lor ramificate. Din acest motiv în paharele cu apă de băut poate să apară spumă în acele zone în care canalizarea este recirculată în vederea suplimentării apei domestice. Alte efecte nedorite ale detergentilor persistenți, nebiodegradabili apar după procesele de tratare a apei și

constau în scăderea tensiunii superficiale a apei, deflocularea coloizilor, flotarea solidelor, emulsionarea grăsimilor și uleiurilor, distrugerea bacteriilor folositoare.

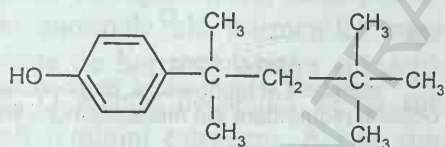
Prin fixarea restului de acid benzen sulfonic în orice punct al catenei hidrocarbonate liniare, dar nu la capete, produșii devin mult mai biodegradabili:



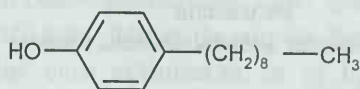
p-(4-lauril)-benzensulfonat de sodiu
(LAS)

Explicația biodegradabilității LAS față de compușii de tip ABS este dată de absența atomilor de carbon terțieri (o excepție, carbonul legat de nucleul aromatic).

În procesul de scindare al surfactanților neionici se obțin 4-terț-octilfenol (I) respectiv *p*-nonilfenol (II):



(I)



(II)

Acești compuși sunt numiți **agenți activi hormonal** deoarece au o activitate asemănătoare unor hormoni. Prin apariția lor în apă, ca și hormoni toxici, ei pot produce o subminare a activității glandelor endocrine care reglează metabolismul și funcțiile reproductive ale organismelor ce trăiesc în apă – pești, broaște, aligatori.

În formulările de detergenți comerciali agentul activ de suprafață reprezintă 10-30% iar restul sunt diferite adaosuri care măresc valoarea practică, de întreținere a produsului dar, din păcate pot cauza probleme de mediu. În formulările de detergent se adaugă agenți de complexare pentru complexarea ionului de calciu. Aceștia funcționează totodată și ca secheștranti. Alt tip de ingrediente sunt schimbători de ioni, alcalii (carbonat de sodiu), anticorozivi de tip silicat de sodiu, stabilizanti de spumă amidici, carboximetilceluloză pentru favorizarea suspensiilor, înălbitori, agenți de înmuiere, enzime, înălbitori optici,

parfum, coloranți și sulfat de sodiu. În deceniile trecute în formulările de detergenți erau folosiți ca și secheștranti, polifosfații. Aceștia produceau însă o concentrare a poluanților de mediu astfel că astăzi nu se mai folosesc.

Creșterea performanțelor cerute detergenților a condus la folosirea enzimelor în formulările de detergenți destinați uzului casnic sau industrial. Cele mai folosite în acest scop sunt lipazele și celulezele care înlocuiesc clorurile și fosfații care au efecte nedorite asupra mediului.

2.5.7.2. Produse farmaceutice și produșii lor de degradare

Produsele farmaceutice și produșii lor de degradare parțială sunt eliminate prin canalizare ca și deșeuri ale ingestiei umane. În țările dezvoltate nivelul acestora poate ajunge la 100 tone/an. În apele râurilor au fost determinate nivele ale produselor farmaceutice comune în jur de 1 μg/L. Deși aceste valori sunt relativ scăzute, ele afectează datorită activității biologice inerente a produselor farmaceutice. În figura 2.27 sunt prezentate câteva dintre cele mai folosite produse farmaceutice și produșii lor de degradare găsiți în apă.

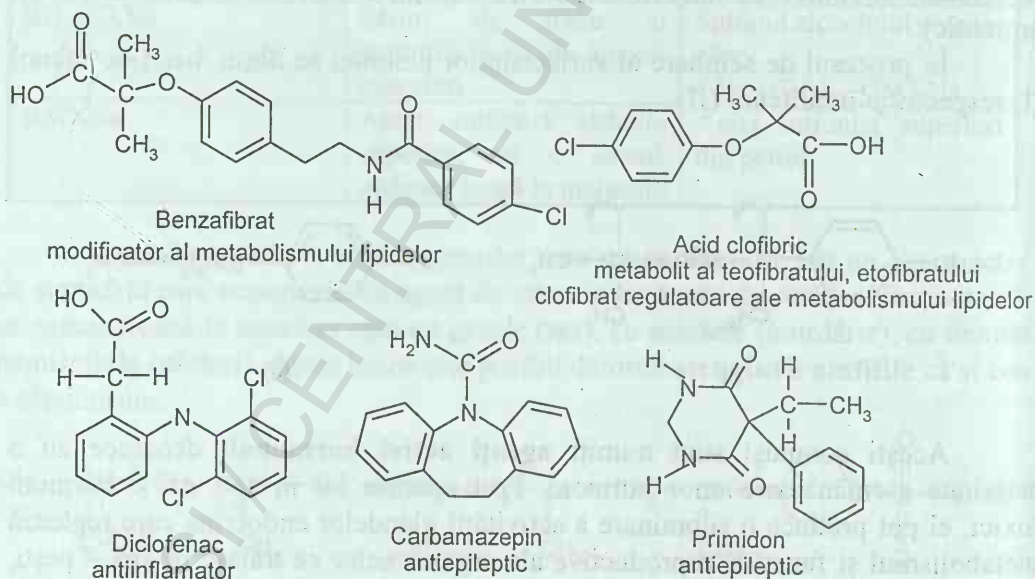
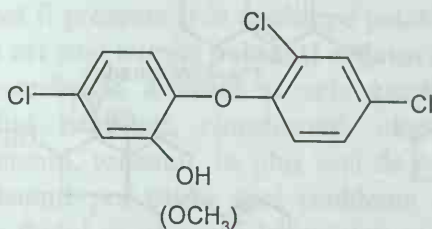


Fig. 2.27. Produse farmaceutice și metaboliții lor care apar ca poluanți ai apei

2.5.7.3. Bactericide

Astăzi substanțele bactericide sunt folosite în produse de curățire și în produse de consum și deci pot fi întâlnite și în apă. Dintre cei mai folosiți produși fac parte tricloranul și metiltricloranul în diverse săpunuri antibacteriene ca și în

alte consumabile ca șampoane, deodorante, loțiuni, pastă de dinți, îmbrăcăminte sportivă, pantofi, covoare sau chiar și în containerele de deșeuri. Prezența celor două substanțe bactericide a fost evidențiată în ape naturale din Elveția.



tricloran
(metiltricloran)

2.5.7.4. Substanțe estrogenice în efluenții apelor uzate

Unii poluanți afectează mediul într-un mod particular din cauza potențialului lor de a întrerupe, de a perturba activitatea glandelor endocrine care reglează metabolismul și funcțiile de reproducere ale organismelor. Deoarece aceștia pot fi prezenți în apă, peștii, broaștele și reptilele, ca de pildă aligatorii, sunt deosebit de sensibili la astfel de substanțe prezente ca poluanți ai apei. La peștii expuși la acțiunea acestor substanțe se produce o perturbare, o disrupere a funcțiilor de reproducere, o alterare a caracterelor sexuale secundare precum și nivele anormale ale hormonilor steroidici în ser. Substanțele care manifestă activitate de hormoni asupra subiecților testați sunt denumite agenți hormonal activi. O atenție deosebită se dă substanțelor care acționează ca și hormoni sexuali feminini estrogeni. Aceste substanțe rezistă tratamentului aplicat apelor reziduale și sunt reîntâlniți în fluxurile de apă tratată. În figura 2.28 sunt prezentate structurile acestor substanțe, hormoni estrogeni (I, II, III) sau hormoni sexuali endogeni cum ar fi 17- α -etinil estradiol (IV), principiul activ din componența unui contraceptiv oral.

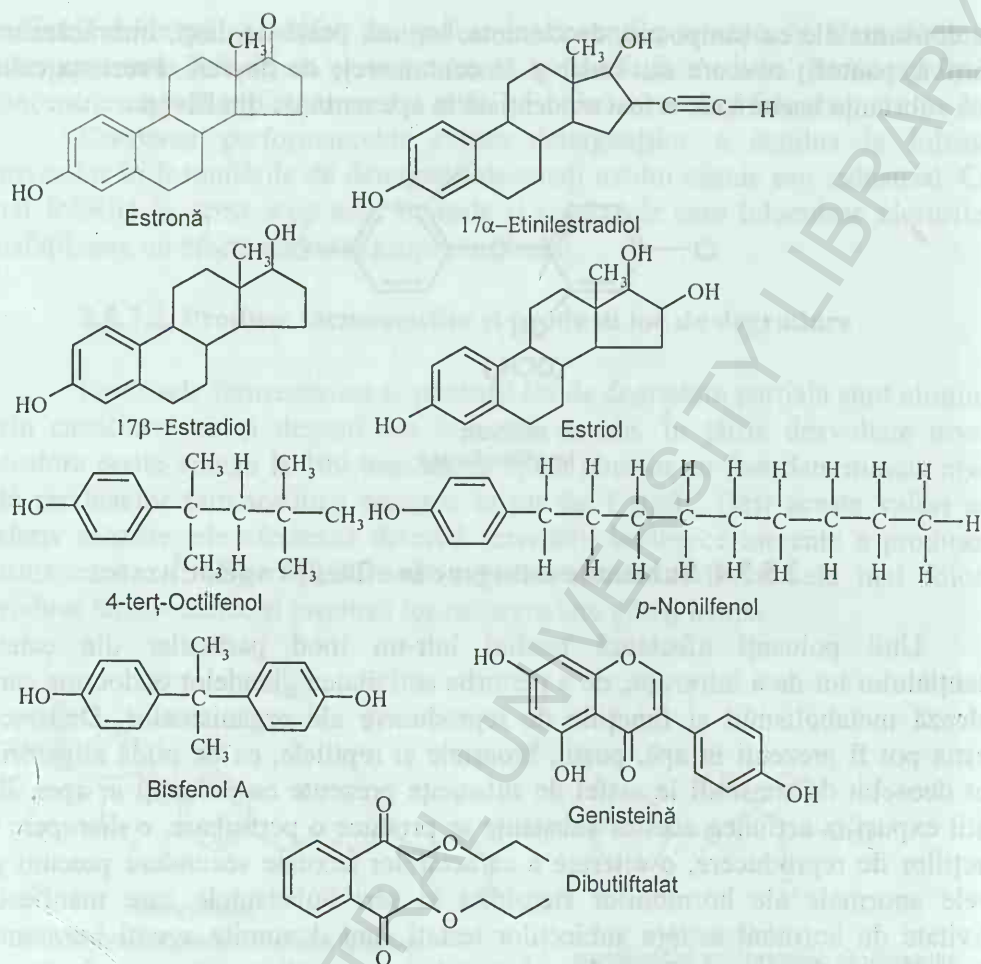


Fig. 2.28. Disruptori endocrini prezenți în mediu și care pot afecta organismele

Substanțele estrogenice din surse artificiale se numesc **xenoestrogeni** și includ diverse substanțe estrogenice exogene ca dietilstilboestrol, mestranol, levonorgestrel și noretindrona folosită ca și contraceptiv oral, în tratamentul dereglărilor hormonale, în tratamentul cancerului. Din aceeași grupă a „xenoestrogenilor” mai fac parte antioxidanți, bisfenol A, dioxine, bifenili policlorurați (PCBs), fitoestrogeni din plante, unele pesticide (clorodecan, dieldrin, DDT și metaboliții săi metoxiclor, toxafen), conservanți, esteri ftalici (butilbenzil ftalat).

2.5.7.5. Poluanți organici rezistenți

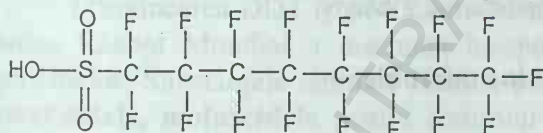
Industria modernă fabrică în fiecare an la nivelul întregului Glob Pământesc milioane de tone de compuși organici. Cantități semnificative din mii de compuși organici diverși ajung în apă ca poluanți ai apelor. Mulți dintre ei sunt

puțin biodegradabili iar alții reprezintă substanțe noi la care organismele nu au fost expuse până în ultimele decenii sau chiar mai recent. Acești compuși pot fi agenți potențiali cancerigeni, perturbatori genetici sau provocatori de boli.

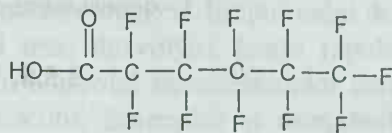
Substanțele organice rezistente sunt întâlnite mai ales în apele reziduale dar în mod particular pot fi prezente și în unele ape potabile. Sunt substanțe puțin degradabile și de multe ori sunt numite **poluanți organici persistenți** (POP_s) cele mai tipice fiind hidrocarburile aromate și cele clorurate. Aceste substanțe, întâlnite în apă, includ benzenul, cloroformul, clorura de metil, stirenul, tetracloretilena, triclorețanolul, toluenul. În plus față de toxicitatea lor potențială, poluanții organici rezistenți pot cauza apei probleme de gust, miros. Un alt dezavantaj îl constituie faptul că nu pot fi îndepărtați prin tratament biologic iar apele contaminate cu acești compuși trebuie tratate prin mijloace fizice și chimice inclusiv stripare cu aer, extracție cu solvent, ozonizare și adsorbție pe cărbune.

Din clasa poluanților organici persistenți amintim metil-terț-butil eterul (MTBE) care este mai nou introdus în benzină pentru creșterea cifrei octanice. Nivelul său este ridicat în lacurile de recreere și în bazinele acvatice caracterizate prin emisii puternice provenite de la arderea combustibilului în ambarcațiunile de recreere din care unele eliberează gazele de ardere direct în apă (cele având motoare în doi timpi).

Compușii organici perfluorurați sunt o clasă specială de poluanți organici rezistenți. Aceștia sunt hidrocarburi complet fluorurate ca CF₄ (poluant atmosferic) sau sunt acizi alchil sulfonici sau acizi carboxilici complet fluorurați (poluanți ai apei):



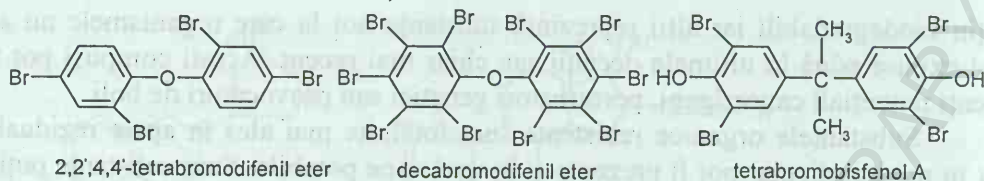
acid perfluoro octan sulfonic



acid perfluorohexanoic

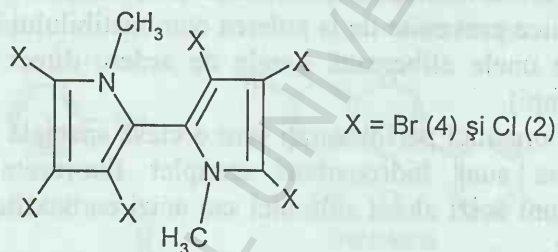
Compușii perfluorocarbon se folosesc industrial încă din 1950 în industria hârtiei, covoarelor și pielăriei, ca agenți activi de suprafață în fluidele de ungere, în spumele din unele extinctoare. Perfluorocompușii au fost detectați în apă, în sângele și ficatul peștilor, în sângele uman.

În ultimii ani au fost recunoscuți ca și poluanți ai apei compușii bromurați. Acești compuși sunt fabricați industrial pentru aplicațiile lor din industria textilă și cea a polimerilor, în cea a retardanților de flacără. Cei mai comuni poluanți din această clasă sunt difenil eterii polibromurați și tetrabromofenolii:



Există date clare că în cazul oamenilor expuși la acești poluanți, difenil eterii polibromurați au fost găsiți în laptele matern în țări ca Norvegia, Suedia și Germania.

Speciile marine, în special unele tipuri de alge roșii, au proprietatea de a produce compuși organici halogenați probabil ca agenți chimici de apărare. Se știe că unele microorganisme marine, viermii, unii spongieri, unele animale marine din genul *Urochorda* produc compuși organici polibromurați și policlorurați. Structura posibilă a unor astfel de compuși bioacumulabili dedusă din spectrul de masă indică un derivat bipirolic simetric cu structura:

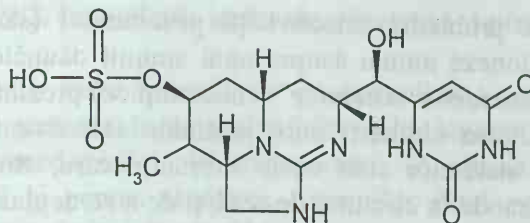


1,1' - dimetil-tetrabromodicloro-2,2'-bipirol

2.5.8. Toxine microbiene

În apă, bacteriile și protozoarele pot produce toxine ce pot cauza îmbolnăviri și uneori chiar moarte. Toxinele produse de către cianobacterii în râuri, lacuri și rezervoare includ *Anabaena*, *Microcystis* și *Nodularia* cunoscute pentru efectele lor adverse asupra sănătății umane în Australia, Brazilia, Anglia dar și în alte zone de pe glob. Există 40 specii de cianobacterii care produc toxine corespunzătoare la șase tipuri de structuri chimice.

Chiar în ultimele decenii ale secolului 20 au fost semnalate contaminări în masă în nordul Austriei, în Brazilia, ale populației care a consumat apă tratată inadecvat din rezervoare contaminate cu toxina *cilindrospermosină* produsă de o cianobacterie *Cylindrospermopsis raciborskii*:



cilindrospermosina

Cele mai multe protozoare care produc toxine aparțin ordinului **Dinoflagellate** care este predominant în cadrul speciilor marine. Celulele acestor organisme sunt acoperite de o anvelopă celulozică care le conferă un aspect frumos. Toxinele produse de aceste protozoare produc la om tulburări gastrointestinale, respiratorii, afecțiuni ale pielii. Consumul peștilor infestați cu aceste toxine poate produce paralizii. Mai puțin decât 4 mg din aceste toxine sunt fatale pentru om. O dezvoltare explozivă a dinoflagellatelor în apele mărilor determină apariția în apă a unei colorații galbene, verde oliv sau roșie determinată de numărul lor foarte mare.

2.5.9. Pesticide în apă

2.5.9.1. Pesticide, noțiuni introductive

Introducerea DDT (*p,p'*-dicloro-difenil-tricloro etan) în timpul celui de-al Doilea Război Mondial a însemnat începutul unei dezvoltări foarte rapide a pesticidelor. Substanțele chimice folosite pentru controlul nevertebratelor includ **insecticidele**, **moluscidele** pentru controlul melcilor, limacșilor și **nematocide** pentru controlul limbricilor microscopici. Vertebratele sunt controlate prin **rodenticide** careucid rozătoarele; **avicidele** sunt folosite pentru îndepărtarea păsărilor iar **piscicidele** pentru controlul peștilor.

Ierbicidele sunt folosite pentru distrugerea plantelor. În cultura plantelor, în scopuri specifice, conform proprietăților fiecărei clase se mai folosesc **regulatori de creștere**, **defolianți** și **desicanți** ai plantelor. **Fungicidele** sunt folosite împotriva fungilor, **bactericidele** împotriva bacteriilor, **slimucide** (antinămoloase) împotriva organismelor ce produc nămolirea, **algicidele** împotriva algelor.

Dintre pesticidele produse la nivel de peste un miliard kg/an cele mai mari ca tonaj sunt insecticidele și ierbicidele folosite și în alte domenii decât în agricultură. Aplicațiile lor includ și alte industrii cum ar fi cea forestieră, a lemnului, alimentară, domeniul casnic.

Prin natura lor, substanțele pesticide sunt toxice atât față de insectele dăunătoare dar și față de dușmanii naturali ai acestora „*insectele folositoare*” precum și față de „*entomofauna*” folositoare (albine, viermi de mătase). Aceste

inconveniente ridică problema selectivității pesticidelor (sau antidăunătorilor) adică acestea să acționeze numai asupra unui anumit dăunător sau asupra unui grup. Apariția „*insecticidelor sistemice*” (endoterapice) prezintă un pas important și ilustrează posibilitatea obținerii unor pesticide selective. În accepțiunea de astăzi, insecticidele sistemice sunt acele substanțe care, stropite pe plantă au proprietatea de a pătrunde în circuitul de sevă și de a se deplasa în toată planta ce devine toxică pentru insectele parazite. Unele fungicide pot manifesta și ele acțiune sistemică.

Dacă generația I (perioada 1939) și generația II (perioada 1960) de pesticide a fost dominată de compușii organoclorurați, respectiv de compușii organofosforici și carbamați, ulterior s-a ajuns la generația III de pesticide (1975) când a început să se pună accent mai mult pe lupta biologică. Au apărut așa numitele „*insecticide vii*” reprezentate de anumite bacterii, protozoare, fungi, nematode parazite care combat dăunătorii și permit un control ecologic fără poluarea mediului.

Una dintre cele mai importante condiții pentru un pesticid este lipsa de toxicitate față de om și animalele cu sânge cald. Acțiunea nocivă a pesticidelor asupra omului se poate manifesta în cursul fabricării, condiționării, în timpul transportului, depozitării, aplicării precum și în urma manipulării sau consumării produselor tratate.

Toxicitatea față de om trebuie privită sub două aspecte:

- toxicitatea acută, aceasta se poate înlătura prin asigurarea măsurilor adecvate de protecție;
- toxicitatea cronică care apare în urma acumulării de reziduuri toxice.

Toxicitatea selectivă față de plantele de cultură sau **fitotoxicitatea selectivă** este unul din dezideratele pe care trebuie să le îndeplinescă pesticidele folosite pentru combaterea dăunătorilor animalii sau vegetali. Pe plan mondial s-au eliberat *norme de toleranță* foarte severe de ordinul 0,1-10 ppm pentru reziduurile toxice.

Pentru a evita inconvenientele amintite se dă o atenție tot mai mare substanțelor toxice, ușor biodegradabile în compuși netoxici, care sunt apoi metabolizați de către plante și animale.

Avantajele economice conferite de folosirea pesticidelor sunt imense creându-se premisele rezolvării uneia dintre cele mai importante probleme ale zilelor noastre, subnutriția unei părți însemnate din populația globului. În același timp însă, folosirea intensivă a pesticidelor ridică o serie de probleme legate de tulburarea echilibrului ecologic, de reziduurile pe care le lasă pe sol, în apă, de rezistența care apare la dăunători. În acest sens sunt remarcabile eforturile Organizației Mondiale a Sănătății (OMS, WHO) care stabilește pentru fiecare pesticid folosit în practică „*norme de toleranță*”.

2.5.9.2. Insecticide naturale, piretrine și piretroizi

Insectele, sub toate formele lor de dezvoltare – omizi, larve, adulți – produc pagube importante în agricultură (cereale, legume, pomi fructiferi), în industrie (plante medicinale), în transporturi, în special în cele maritime. Reprezintă pericol și pentru sănătatea oamenilor fiind agenți transmițători ai tifosului exantematic, malariei, antraxului.

Deși cunoscute cu mii de ani î.H., astăzi insecticidele naturale reprezintă un volum redus din totalul produselor folosite în practică datorită prețului lor mult mai ridicat și factorilor climatici care condiționează dezvoltarea culturilor de plante producătoare. Instalarea rezistenței, poluarea cu reziduuri toxice propriie insecticidelor de sinteză au determinat ca în ultimii ani să reapară pe piața mondială interesul pentru insecticidele naturale și pentru analogii lor de sinteză.

Plantele produc câteva clase de insecticide incluzând alcaloizii nicotină, nornicotină și anabasina din tutun, rotenona și rotenoizii – din rădăcinile unor legume, piretrul dintr-o plantă perenă din genul *Chrysanthemum* (Pyretrum) cultivată în Caucaz, Iran, Dalmația, Africa în special Kenia, America de Sud (fig. 2.29).

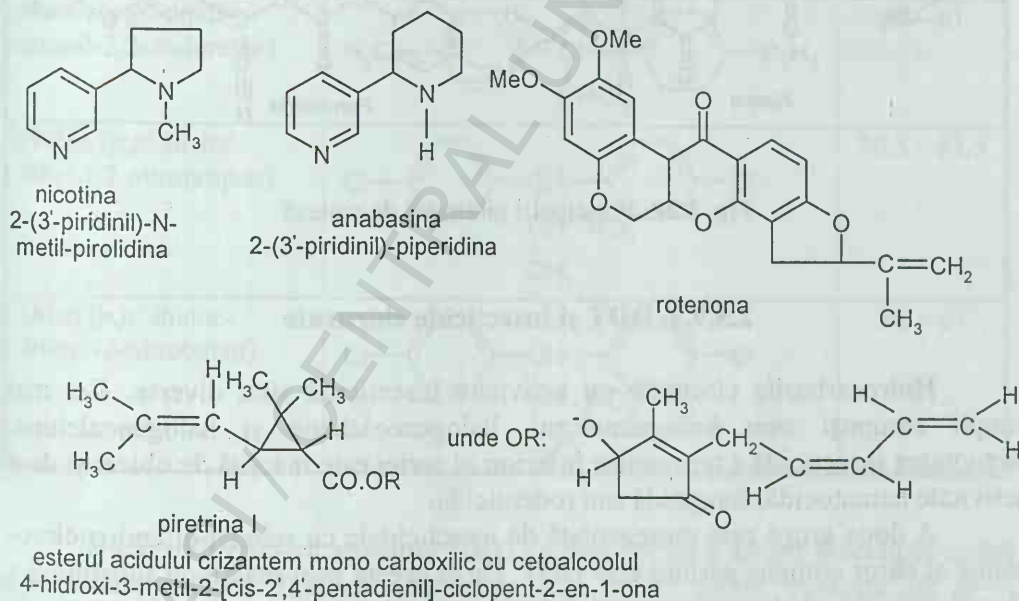


Fig. 2.29. Structura unor insecticide naturale

Extracatele de piretru sunt amestecuri de esteri ai acizilor crizantem monocarboxilic cu cetoalcooli. Grupele de esteri poartă numele de piretrine, cinerine și rasmoline. Acești compuși au o serie de avantaje ca insecticide inclusiv faptul că sunt degradați foarte ușor enzimatic ceea ce le face relativ

sigure față de mamifere. De asemenea, sunt biodegradabile ceea ce limitează acțiunea lor de poluanți ai apelor.

Urmând modelul produșilor naturali s-au sintetizat o gamă largă de esteri ai acidului crizantemic, cunoscuți sub denumirea generală de piretroizi sintetici (fig. 2.30).

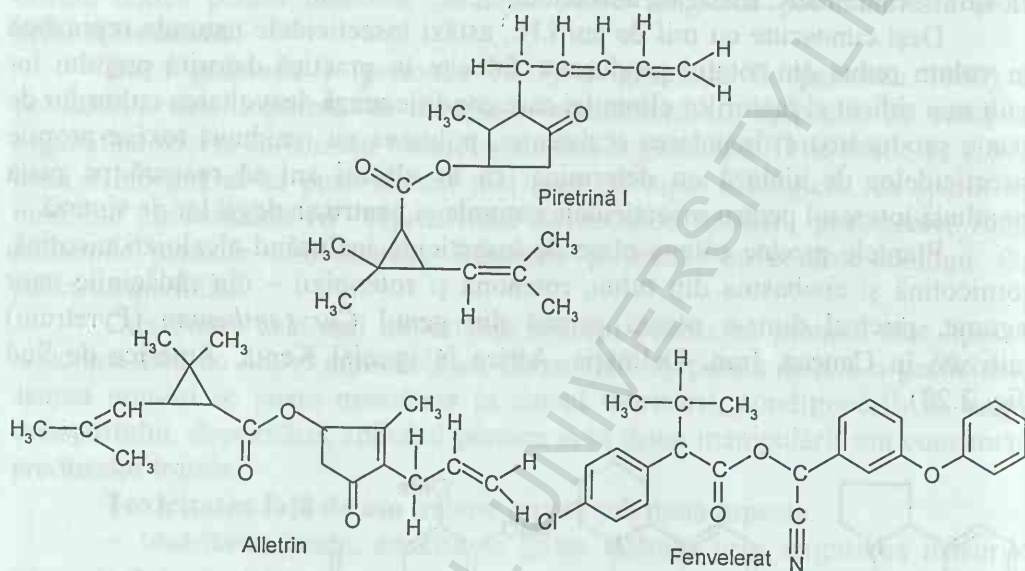


Fig. 2.30. Principalii piretroizi de sinteză

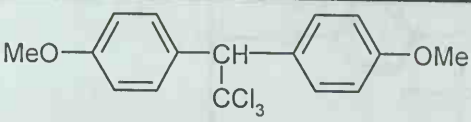
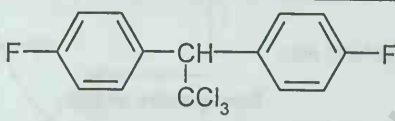
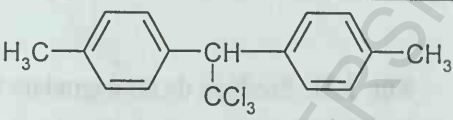
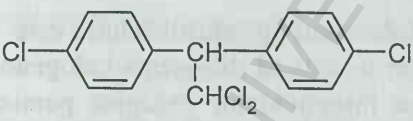
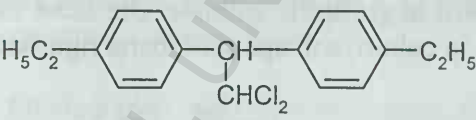
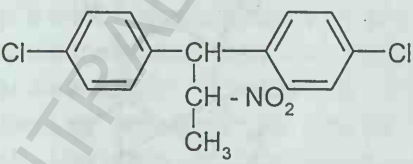
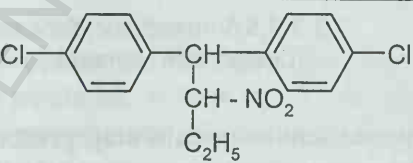
2.5.9.3. DDT și insecticide clorurate

Hidrocarburile clorurate cu activitate insecticidă sunt diverse. Cei mai simpli compuși sunt halogenoalcani, halogenoalchene și halogenoalchine. Activitatea insecticidă a termenilor inferiori ai seriei este însoțită de obicei și de o activitate nematocidă, fungicidă sau rodenticidă.

A doua grupă este reprezentată de insecticidele cu schelet difenil-tricloro-etanic al căror compus părinte este DDT. De la acesta prin reacții de substituție a atomilor de clor de la nucleu sau din catena tricloroetanică s-a ajuns la o serie de analogi (tabelul 2.14), compuși cu acțiune insecticidă comparabilă dar cu o serie de avantaje, ca: toxicitate mai redusă față de animale și uneori față de plante, biodegradare rezonabilă comparativ cu DDT-ul care însă nu compensează întotdeauna prețul mai ridicat.

Tabelul 2.14.

Analogi ai DDT-ului.

Denumirea	Structura	p.t., °C
Metoxiclor (<i>p,p'</i> -dimetoxi-difenil-2,2,2-uriclorețan)		89
Fluor-DDT (<i>p,p'</i> -difluor-difenil-2,2,2-triclorețan)		45,5
PEB (<i>p,p'</i> -dimetil-difenil-2,2,2-triclorețan)		56
Diatox, DDD, TDE (<i>p,p'</i> -diclor-difenil-2,2-diclorețan)		112
Pertan (<i>p,p'</i> -dietil-difenil-2,2-diclorețan)		60 – 61
Prolan (<i>p,p'</i> -diclor-difenil-2-nitropropan)		80,5 – 81,5
Dilan (<i>p,p'</i> -diclor-difenil-2-nitrobutan)		66 – 67

Dicloro-difenil-triclorețanul (DDT) a fost cel mai folosit insecticid având o toxicitate scăzută față de mamifere deși există unele evidențe că ar fi cancerigen. Este un insecticid foarte persistent care se acumulează în sol, în produsele alimentare ceea ce a condus la interzicerea sa. Din păcate, deși interzis, de ani buni producții săi de biodegradare (fig. 2.31) 1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil) etena (DDE) și 1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil) etanolul (DDD) încă sunt prezenți în unele sedimente.

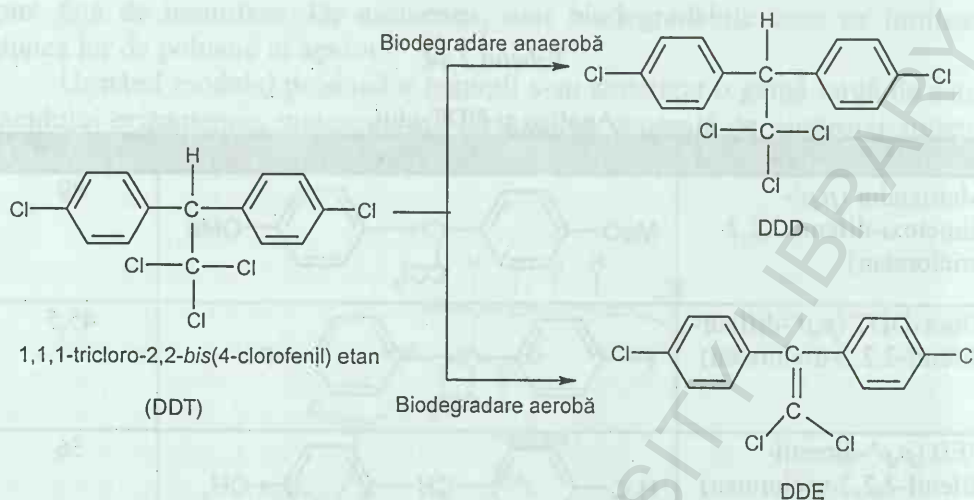
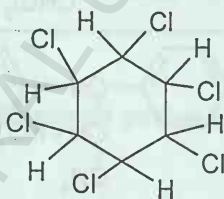


Fig. 2.31. Producții de biodegradare ai DDT

Hexaclorociclohexanul (produsul tehnic este amestec de izomeri $\alpha - \epsilon$) este cel mai important insecticid din grupa halogeno-cicloalcanilor monociclici. Face parte din grupa insecticidelor organice persistente care ridică probleme datorită acumulării în grăsimile animale. Din acest motiv, normele OMS privind rezidiile admise în culturi, sol, apă sunt foarte riguroase.



1,2,3,4,5,6-hexaclorociclohexan
(Lindan este izomerul γ)

În ceea ce privește fenolii policlorurați prezenți în ape, aceștia suferă un proces de fotodegradare prin absorbția energiei UV ($\lambda_{\max} = 320 \text{ nm}$) din radiația solară. Așa cum se vede din schema de reacții prezentată în figura 2.32, reacția 1 este reacția inițială de fotodegradare a penta clorofenolului (PCP) cu înlocuirea unui atom de clor din inelul aromatic cu o grupare hidroxil ce provine din molecula apei. Diolii formați pot fi oxidați de către oxigenul atmosferic la chinone și acizi (reacția 2), sau pentaclorofenolul poate fi redus prin extragerea hidrogenilor de la alte molecule (reacția 3), dând naștere la tetra- și triclorofenoli care, de asemenea, reacționează cu grupări hidroxil.

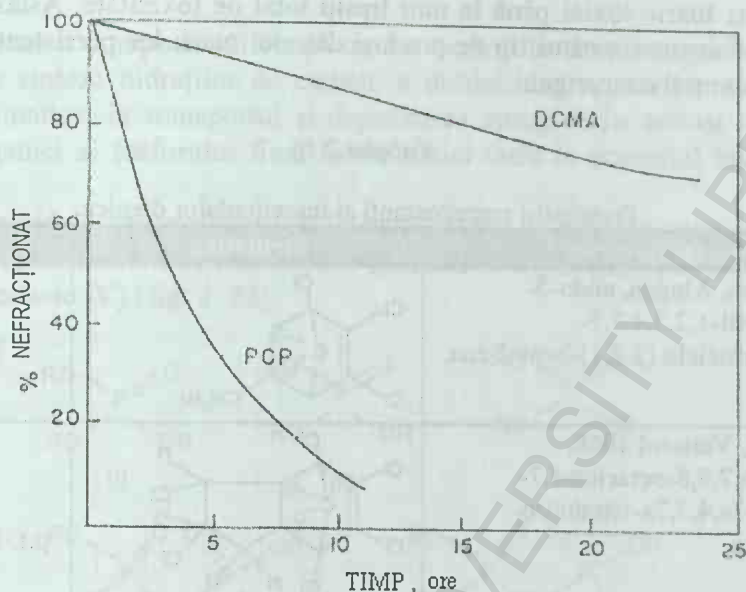
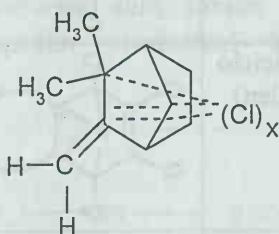


Fig. 2.32. Fotodegradarea pentacloro fenolului (PCP) în apă ($pH_{\text{inițial}} = 7,3$, concentrație inițială 100 mg/L)

Rezultatul acestei fotodegradări este formarea unor specii anorganice (CO_2 , H_2O și ioni de clor) și a unor fragmente organice mici.

Hidrocarburile policiclice clorurate sunt caracterizate prin prezența unei punți – CH_2 – interciclice și sunt folosite ca insecticide în sectorul igienosanitar, în pomicultură, legumicultură și zootehnie. În general, prezintă o toxicitate ridicată față de om și animale. Din punct de vedere structural sunt:

- *terpene clorurate* reprezentate de **Toxafen** (clorfen) un amestec de 117 compuși clorurați ai α -pinenului, o terpenă izolată din uleiul de terpenină, componenta antrenabilă cu vapori de apă din rășina de conifere.



Un alt reprezentant este **Strobenul** tot un amestec de produși clorurați ai β -pinenului cu un conținut de clor asemănător, adică 66% dar mai puțin toxic;

- derivați de hexaclorciclopentadienă așa numite *insecticide dienice* (tabelul 2.15). Insecticidele dienice sunt, în general, insecticide de contact ce

acționează prin ingestie și respirație. Toxicitatea variază în limite foarte largi, de la compuși foarte toxici până la unii lipsiți total de toxicitate. Astăzi, unele țări limitează folosirea acestui tip de produși datorită mării lor persistențe și faptului că ar fi potențial cancerigeni.

Tabelul 2.15.

Principalii reprezentanți ai insecticidelor dienice.

Denumirea	Structura	p.f.
Bronodan, Alugan, endo-5-brommetil-1,2,3,4,7,7-hexaclorbiciclo (2,2,1)-hept-2-ena		75 – 79
Clordan, Velsicol 1068, 1,2,4,5,6,7,8-octaclor-4,7-metano-3a,4,7,7a-tetrahidrohidrinden		p.f. 175 ⁰ /2 mm
Heptaclor, Velsicol 104, 1,5,7,8,9,10,10-heptaclor-4,7-endometano-3a,4,7,7a-tetrahidroinden		46 – 74
Aldrin, 1,2,3,4,10,10-hexaclor-1,4,4a,5,8,8a-hexahidro-1,4-endo-5,8-exodimetanonaftalina		104 – 104,5
Dieldrin, 1,2,3,4,-10,10-hexaclor-6,7-epoxi-1,4,4a,5,6,7,8,8a-octahidro-1,4-endo-5,8-exodimetanonaftalina		175 – 176
Tiodan, 1,2,3,4,7,7-hexaclorbiciclo (2,2,1)-2-hepten-5,6-bis (metilen) sulfid		108 – 110
Telodrin, 1,2,3,4,5,6,7,10,10-octaclor-4,7-endometilen-4,7,8,9-tetrahidroftalan		

2.5.9.4. Insecticide organofosforice. Carbamați. Fungicide

Fosforul și compușii săi ocupă un loc central în chimia organismelor vii având rol în sinteza hidraților de carbon, a dublei elice a acizilor nucleici, în sisteme enzimatice, în transportul și depozitarea energiei. În același timp, unii compuși organici ai fosforului fiind foarte toxici intră în arsenalul toxicelor de luptă.

Insecticidele organofosforice folosite astăzi în practică sunt esteri sau amide ale acizilor fosforic (I), tiofosforic (II), ditiofosforic (III), pirofosforic (IV) și ditiopirofosforic (V) (fig. 2. 33).

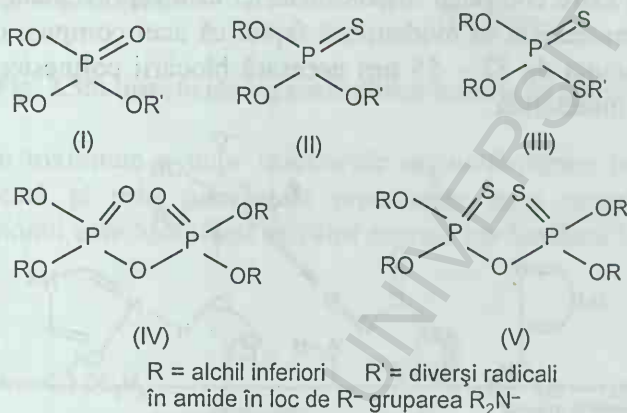
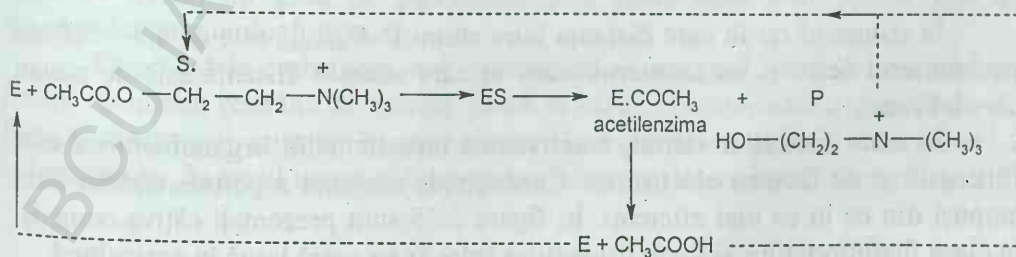


Fig. 2. 33. Tipurile generale de insecticide organofosforice

Insecticidele organofosforice sunt insecticide de contact, ingestie sau respirație, unii reprezentanți au și acțiune sistemică. Sunt toxice ale sistemului nervos. Prezentarea detaliată a modului lor de acțiune poate constitui un exemplu foarte clar prin care se explică disocierea mai mică sau mai mare a modului de acțiune toxic a unui pesticid. În cazul dat este vorba de disocierea acțiunii unui insecticid față de o anumită specie, de acțiunea sa asupra altei specii inclusiv asupra omului.

Insecticidele organofosforice sunt toxice ale sistemului nervos care acționează la nivelul sinapselor producând blocarea totală a enzimei *colinesterază*:



Ca orice enzimă proteică, *colinesteraza* are o anumită structură primară deci o anumită succesiune în secvența de aminoacizi. În molecula enzimei se disting două centre active. Un *centru anionic* care fixează porțiunea cationică a acetilcolinei și este format din grupările carboxil ionizate COO^- din aminoacizii dicarboxilici, glutamic, aspartic alături de o grupare amino bazică. Al doilea centru activ, numit *centru esteric* conține o grupare de alcool primar din serină, activată de vecinătatea unui aminoacid bazic, histidină și a unei grupări acide. Distanța dintre cele două centre active ale enzimei variază de la o specie la alta. De exemplu, această distanță este de 0,52 – 0,55 nm la colinesteraza din creierul de muscă și de numai 0,43 – 0,47 nm la colinesteraza bovinelor. Blocarea colinesterazei de către compușii organofosforici este reprezentată în figura 2.34. Pe baza acestui mecanism se evidențiază faptul că acei compuși organofosforici care respectă distanța de 52 – 55 nm necesară blocării colinesterazei insectelor vor avea acțiune insecticidă.

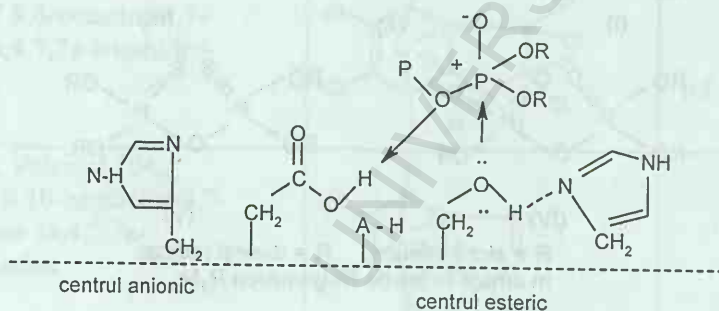
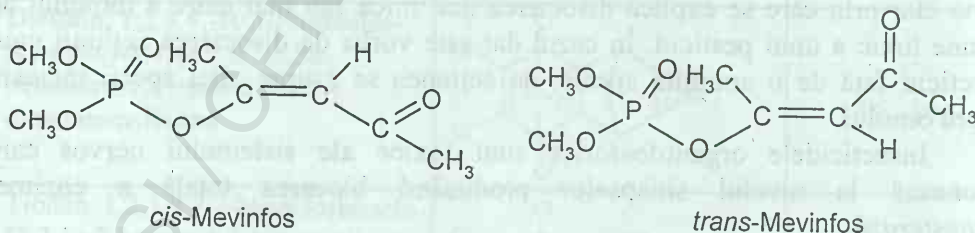


Fig. 2.34. Blocarea colinesterazei de către compușii organofosforici

Toxicitatea unui compus organofosforic este determinată și de factori sterici. Un exemplu îl constituie compusul Mevinfos care există sub forma izomerului *cis* respectiv *trans*:



În izomerul *cis* în care distanța între atomi $\text{P}-\text{C}_{\text{carboxil}}$ este de 4,3 – 5,2 nm este izomerul activ și nu izomerul *trans* în care această distanță este de numai 2,2 – 4,4 nm.

În afara factorilor sterici, reactivitatea insecticidelor organofosforice este influențată și de factorii electronici. Cunoașterea acestora a permis sinteza unor compuși din ce în ce mai eficienți. În figura 2.35 sunt prezentați câțiva compuși din clasa fosfotonaților și fosfodionaților folosiți pe scară largă în agricultură.

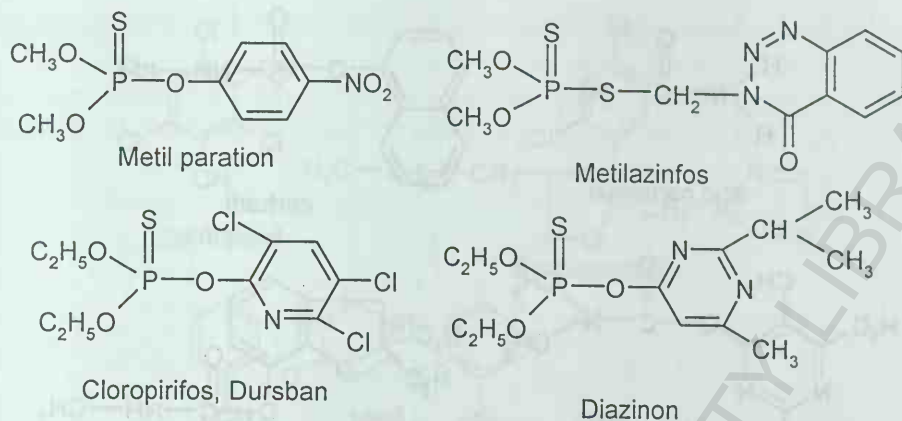
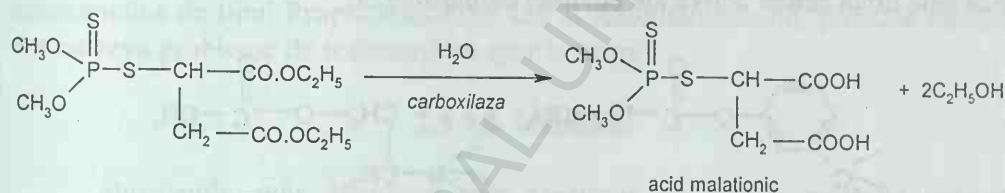


Fig. 2.35. Insecticide organofosforice folosite în practică

Lipsa de toxicitate a unor insecticide organofosforice față de mamifere poate fi explicată și prin diferențele pronunțate între proprietățile lor. De exemplu, malationul este hidrolizat de către enzima *carboxilază* la produși relativ netoxici:



Mamiferele dispun de enzima *carboxilază* iar insectele nu, deci mamiferele pot detoxifia malationul.

Spre deosebire de insecticidele organoclorurate, produșii organofosforici sunt biodegradați ușor astfel că nu se acumulează. Datorită înaltei lor biodegradabilități și normelor de folosire restrictive, insecticidele organofosforice au comparativ o importanță mai redusă ca și poluanți ai apei.

Pesticidele, derivați organici ai acidului carbamic (fig. 2.36), sunt cunoscute sub denumirea colectivă de carbamați. Sunt folosite pe scară largă fiind mult mai biodegradabile comparativ cu alte tipuri (insecticidele organoclorurate) respectiv având un grad de pătrundere prin piele mult mai scăzut față de insecticidele organofosforice.

Insecticidele carbamice sunt insecticide cu un grad mare de selectivitate pentru un număr restrâns de insecte. Dacă în cazul insecticidelor organofosforice factorii electronici intervin în primul rând la exercitarea acțiunii de inhibare a colinesterazei, în cazul insecticidelor carbamice sunt determinanți factorii sterici.

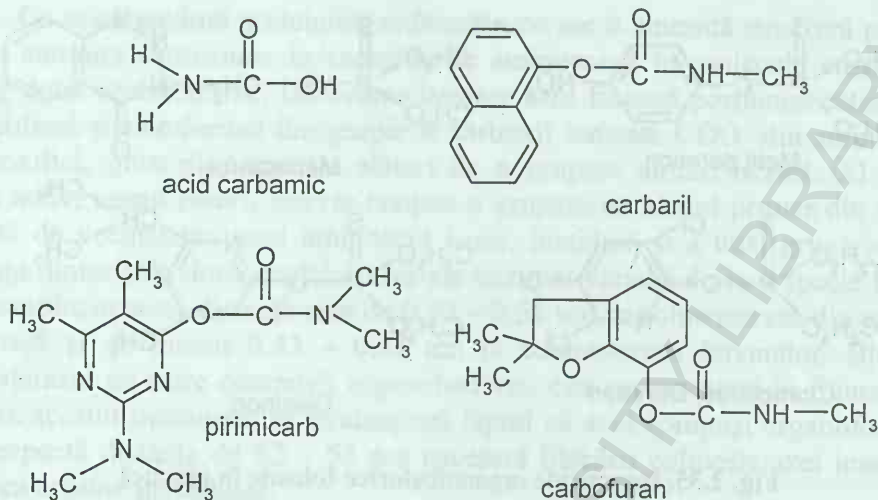
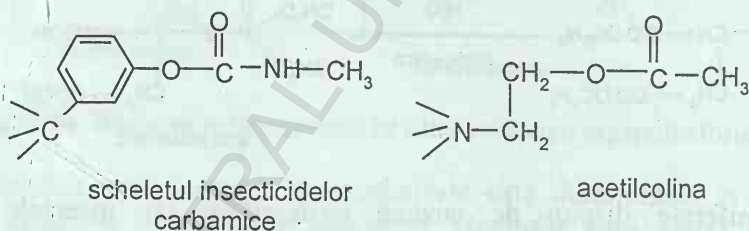


Fig. 2.36. Acidul carbamic și insecticide carbamice

Numai moleculele având o anumită geometrie, similară cu acetilcolina pot bloca cele două centre active ale enzimei colinesterază:



Carbarilul este folosit pe scară largă ca insecticid pentru peluze și grădini. Carbofuranul este foarte ușor solubil în apă și acționează ca un insecticid sistemic la plante. Parimicarbul este folosit pe scară largă în agricultură ca un aficid sistemic. Spre deosebire de alți carbamați este persistent având o mare tendință de a se menține în sol și de aici poate ajunge în pânza de ape freatică.

Fungicidele sunt aplicate pe scară largă în culturile de cereale, la tratarea produselor recoltate și destinate industriei alimentare pentru a preveni infestarea fungică a acestora. Din acest motiv, fungicidele sunt contaminanți potențiali ai apei. În figura 2.37 sunt date exemple de fungicide folosite pe scară largă și care pot fi implicate în poluarea apei, ca de exemplu 1,3-dician-2,4,5,6-tetraclorobenzenul. Numit comercial Clorotalonil sau Daconil este un produs cu spectru larg de acțiune folosit de peste 30 de ani. La o aplicație se folosesc de obicei cantități de 1 kg/ha/aplicație. Anual sunt necesare 4 – 9 aplicații.

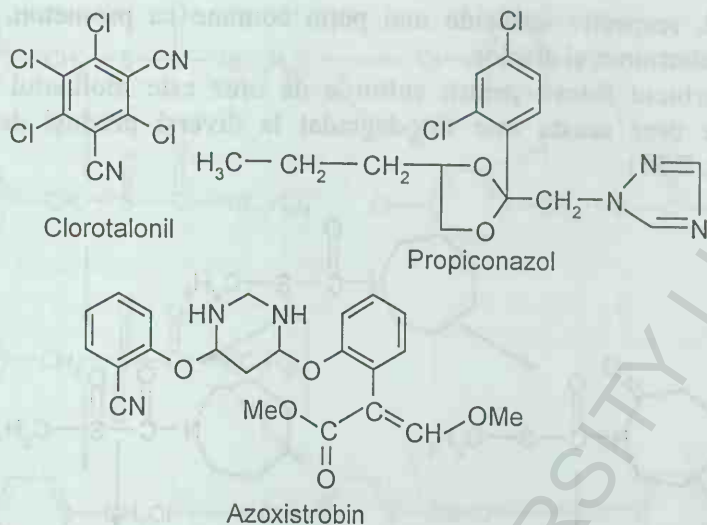


Fig. 2.37. Fungicide folosite pe scară largă, poluanți posibili ai apei

După anul 1990 au fost introduse clase noi de substanțe fungicide heterociclice de tipul Propiconazolului sau al Azoxistrobinului, produse eficiente dar cu ceva probleme de rezistență ce apar în timp.

2.5.9.5. Ierbicide

Buruienile sunt dăunători care afectează nu numai culturile agricole. Buruienile iau plantelor de cultură apa, hrana, spațiul scăzând astfel producția și îngreunând lucrările agricole. Buruienile afectează totodată și alte zone cum ar fi zonele industriale, șoselele, terasamentele de cale ferată, parcurile, terenurile de sport.

Pentru clasificarea ierbicidelor există mai multe criterii determinate fie după modul de acțiune (ierbicide de contact, sistemice, respectiv sterilizanti de sol), după modul de aplicare (foliare, de sol), după perioada de aplicare (înainte de semănat sau plantat, înainte de răsărire, după răsărire), după efect (selective, neselective sau totale).

Mecanismul de acțiune al ierbicidelor depinde de mai mulți factori inclusiv de modul de pătrundere în plantă, de structură, de natura solului. S-a stabilit că aproape jumătate din ierbicidele folosite în practică sunt inhibitori ai fotosintezei. Unii produși sunt precipitanți ai proteinelor iar alții inhibă unele enzime ce intervin în procesul respirator sau inhibă sinteza acidului pantotenic. Unele ierbicide acționează asupra plantei ca hormoni vegetali (fitohormoni) de creștere. Unele substanțe cu activitate antihormonală (antigibereline) în concentrații mari pot deveni ierbicide.

În apele de suprafață ca și în cele subterane în mod obișnuit sunt prezente ierbicide inclusiv cele comune de tip atrazină, simazină și cinazină în special în

Statele Unite, respectiv ierbicide mai puțin comune ca prometon, metaloclor, metribuzin, tebutiuron și alaclor.

Un ierbicid folosit pentru culturile de orez este molinatul. În apa din câmpurile de orez acesta este fotodegradat la diverși produși de oxidare și hidroliză (fig. 2.38).

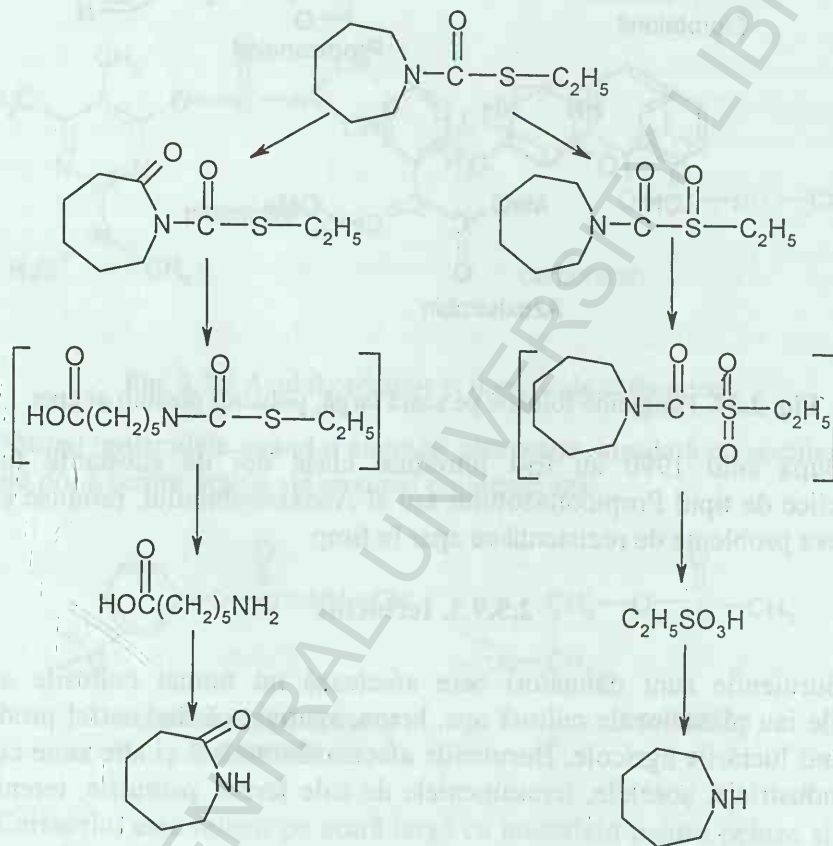


Fig. 2.38. Căi simultane de fotodegradare a molinatului (S-etilhexahidroazepin-1-carboxioat)

De menționat că soluțiile de molinat în apă distilată sunt stabile chiar dacă sunt expuse radiațiilor solare, inclusiv luminii UV. Explicația pentru degradarea sa în apa din câmpurile de orez este **fotodegradarea sa indirectă**. Astfel, acțiunea radiației UV asupra unui număr de constituenți ai apei naturale ce includ peroxidul de hidrogen, anion azotit, ozon, și substanțele humice conduce la formarea de radicali hidroxil ($\text{HO}\cdot$), specii puternic oxidante. Radicalii hidroxil reacționează apoi cu pesticide ca și cu alți compuși naturali sau, datorati omului, prezenți în soluție. Produșii de reacție rezultați din ierbicidul tiobencarb folosit pentru culturile de orez sunt prezentați în figura 2.39:

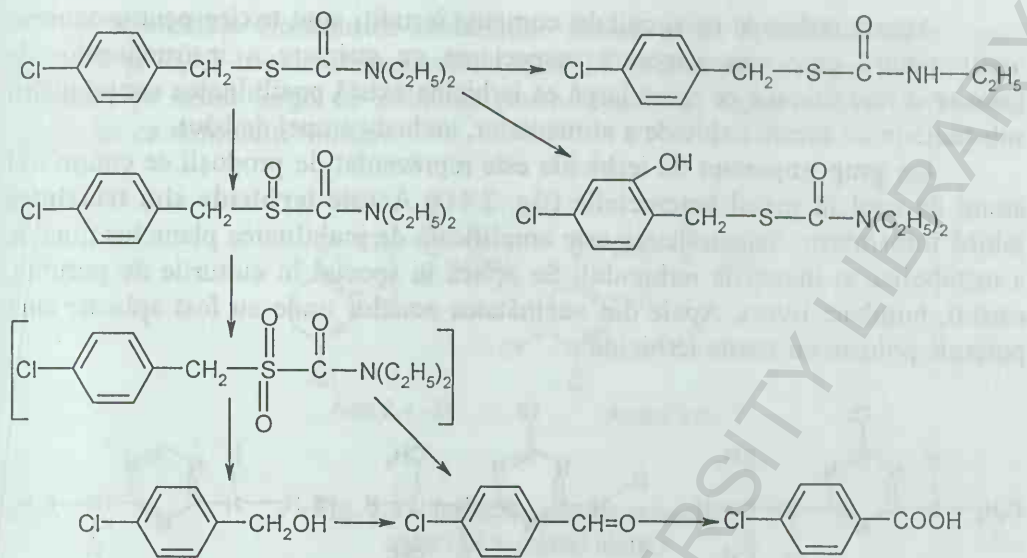


Fig. 2.39. Fotodegradarea S-4-clorobenzil-N,N-dietiltiolcarbamatului (Tiobencarb) în apă

Prođușii rezultați sunt tipici, ca și cei rezultați din reacțiile sistemelor alifatiche și aromatice cu hidroxil (hidroxilarea sistemului ciclic, N-dezalchilarea, C-oxidarea, S-oxidarea). Fotooxidarea indirectă via hidroxil este probabil cea mai importantă fotooxidare ce se produce în mediu înconjurător, la care:

- vitezele de reacție sunt mari, k mic aproximativ $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
- reacțiile sunt aproape cantitative;
- sursa de hidroxil este omniprezentă.

Sărurile cuaternare ale bipiridilului (fig. 2.40) sunt ierbicide de contact cu efect rapid pentru buruieni cu frunze late, dicotiledonate. Acțiunea ierbicidă este condiționată de structura compactă a moleculei, de stabilitatea în soluție apoasă la pH apropiat de cel fiziologic.

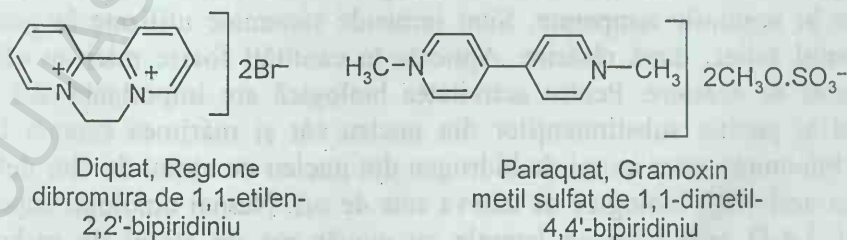


Fig. 2.40. Ierbicide bipiridilice majore

Aceste ierbicide ca și ceilalți compuși înrudiți sunt toxice pentru oameni, motiv pentru care este necesară respectarea cu strictețe a instrucțiunilor de folosire. Fiind folosite pe scară largă ca ierbicide există posibilitatea contaminării substanțiale cu aceste ierbicide a alimentelor, inclusiv a apei de băut.

Un grup important de ierbicide este reprezentat de produșii ce conțin trei atomi de azot în inelul heterociclic (fig. 2.41). Aceste **ierbicide sim-triazinice** inhibă fotosinteza. Selectivitatea este amplificată de inabilitatea plantelor țintă de a metaboliza și detoxifia ierbicul. Se aplică în special în culturile de porumb, cartofi, bumbac, livezi. Apele din vecinătatea zonelor unde au fost aplicate sunt puternic poluate cu aceste ierbicide.

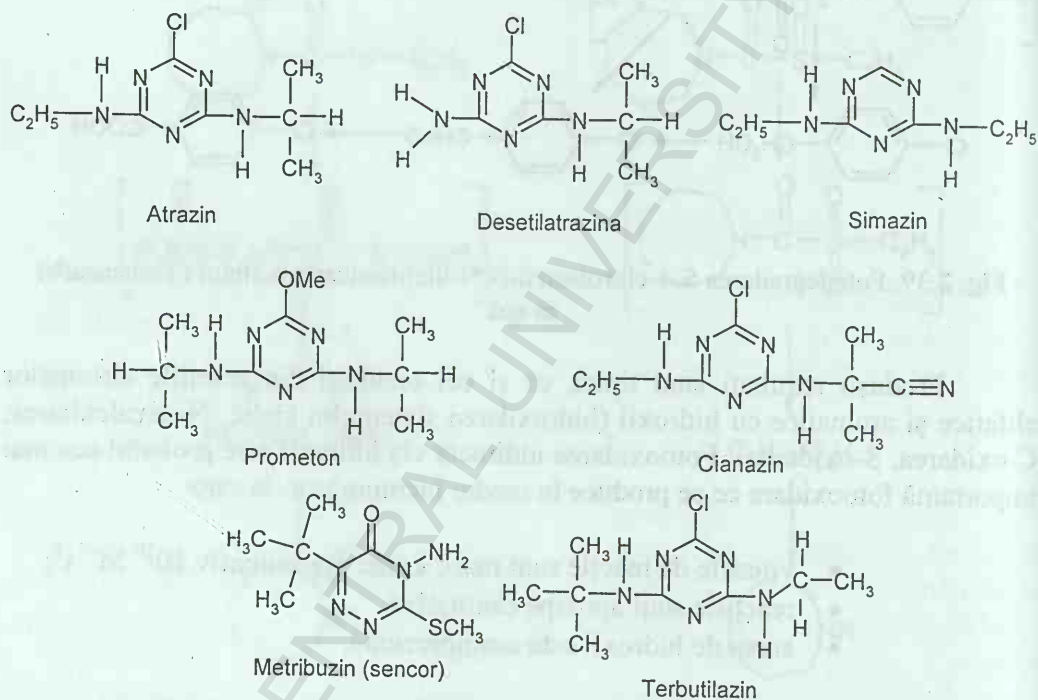


Fig. 2.41. Ierbicide sim – triazinice

Acizii fenoxialcan carboxilici reprezintă ierbicidele cu cea mai largă utilizare în regiunile temperate. Sunt ierbicide sistemice utilizate în general în tratamentul foliar, după răsarire. Aplicate în cantități foarte mici au efecte de stimulatori de creștere. Pentru activitatea biologică are importanță atât natura, numărul și poziția substituenților din nucleu cât și mărimea catenei laterale. Astfel, înlocuirea unor atomi de hidrogen din nucleu cu atomi de clor determină creșterea activității biologice de câteva sute de ori. Numai omologii superiori ai acidului 2,4-D având catene laterale cu număr par de atomi de carbon sunt ierbicide eficiente.

Ierbicidele clorfenoxi carboxilice includ acizii 2,4-diclorofenoxi-acetic (2,4-D) și 2,4,5-triclorofenoxiacetic (2,4,5-T) prezentați în figura 2.42. Sunt fabricați pe scară largă ca ierbicide pentru controlul buruienilor și arboretului respectiv ca defoliați militari.

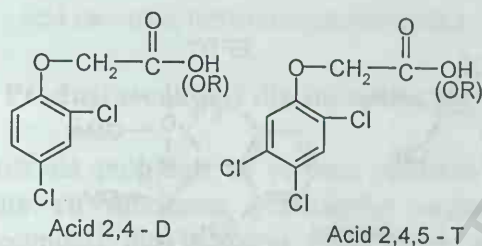


Fig. 2.42. Ierbicide clorfenoxiacetice
unde OR = resturi alcoxi

În ultimele decenii acidul 2,4,5 - T este cercetat atent din cauza contaminantului 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina (TCDD) produs secundar din tehnologia de fabricație a ierbicidului.

În figura 2.43 sunt prezentate ierbicide cu structură diversă dar care în mod obișnuit au fost identificate ca poluanți ai apei. Ierbicidele derivate de la *p*-nitroanilină sunt caracterizate prin prezența în inelul benzenic a grupărilor NO₂ și amino substituie așa ca în produsul Treflan (Trifluralin).

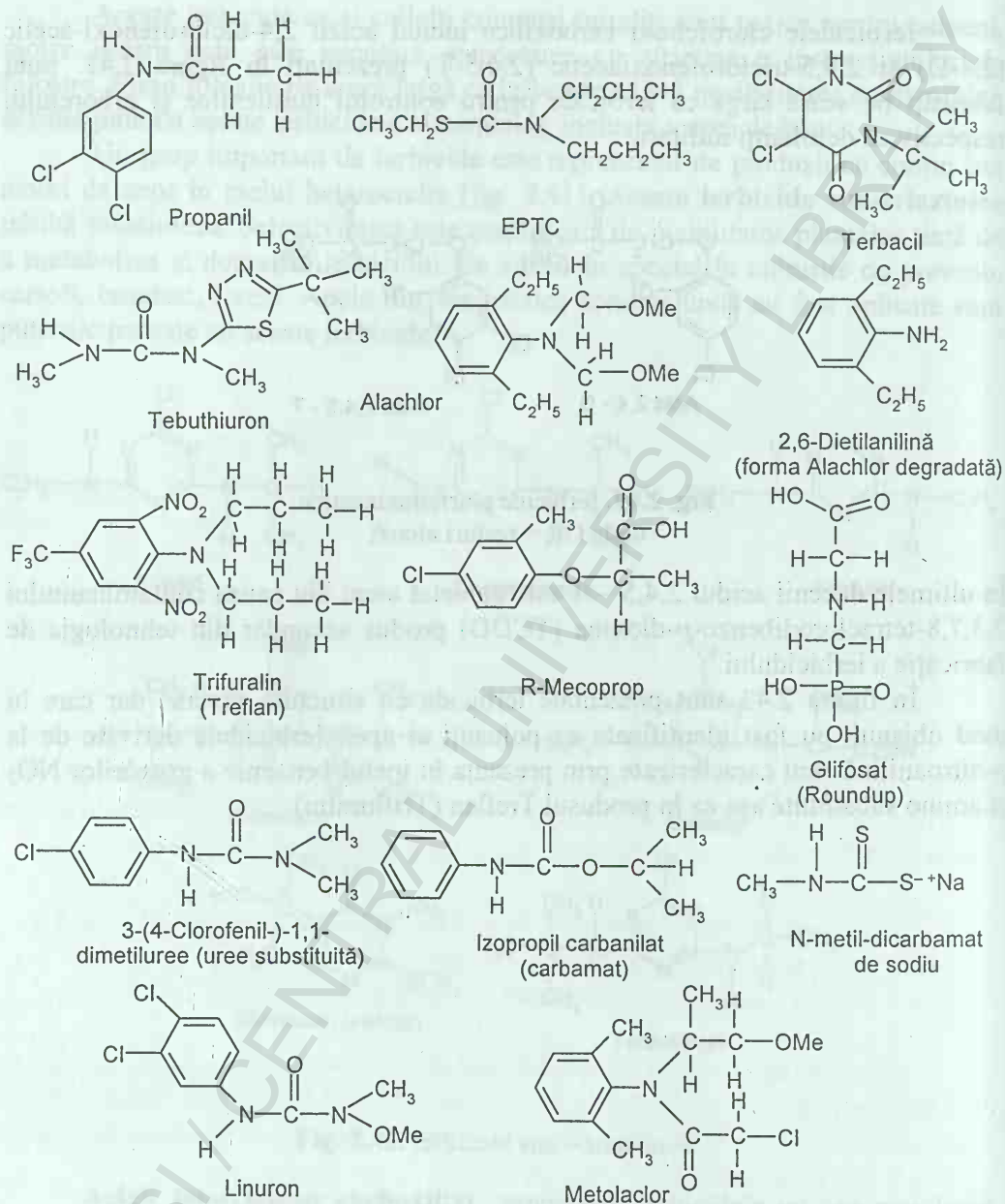
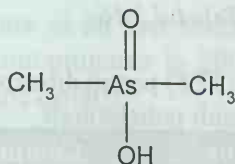


Fig. 2.43. Ierbicide, poluanți frecvenți ai apelor

Din punct de vedere structural, ierbicidele poluante ale apelor aparțin unor clase diverse – derivați ai ureei, carbamați și tiocarbamați sau alte structuri, inclusiv compuși organoarsenici ca acidul cacodilic:



acid cacodilic, hidroxidimetilarsin oxidul

2.5.9.6. Produși secundari din industria pesticidelor

Un mare număr de probleme ce privesc poluarea apei și probleme de sănătate sunt asociate cu fabricarea pesticidelor organoclorurate. Cei mai cunoscuți produși secundari din industria pesticidelor sunt dibenzodioxinele policlorurate. În molecula dibenzo-*p*-dioxinei (fig. 2.44) unul până la opt atomi de hidrogen pot fi substituiți cu atomi de clor fiind posibilă formarea a 75 derivați clorurați. Numite în mod obișnuit ca dioxine aceste specii au o importanță deosebită toxicologică și pentru mediu. Din grupul dioxinelor cel mai important poluant și reziduu toxic este 2,3,7,8-tetracloro-*p*-dioxina (TCDD)

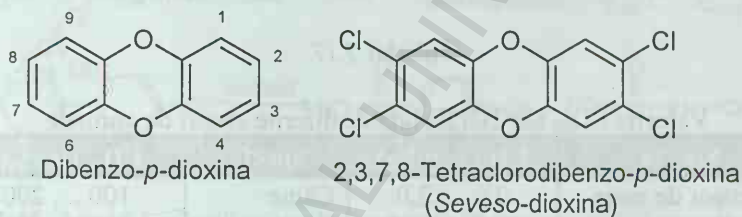


Fig. 2.44. Dibenzo-*p*-dioxina și derivatul său tetrachlorurat

numită de multe ori simplu dioxina sau *Seveso*-dioxina. Acest compus este una dintre cele mai toxice substanțe de sinteză față de unele animale (tabelul 2.16 și 2.17). A fost produs ca un contaminant de nivel scăzut în procesul de fabricare a unor aril-, halogeno- compuși organici cu oxigen, ca de exemplu ierbicidele de tip clorofenoxi. TCDD este un poluant de mediu stabil (p.t. 305°C, foarte stabil termic și chimic, foarte puțin biodegradabil), persistent și periculos, prezent în numeroase deversări industriale necontrolate. A fost identificat în unele emisii de la incinerarea deșeurilor municipale în care se crede că apare când clorul rezultat din combustia compușilor organoclorurați reacționează în incinerator cu carbonul prezent. Există dovezi că TCDD poate să se formeze și în timpul arderii resturilor de lemn din fabrici de mobilă.

Tabelul 2.16.

Factorul de toxicitate echivalentă (TEF) pentru dibenzodioxine-, dibenzofurani- și bifenili policlorurați*

Compusul	Factor de toxicitate echivalentă (TEF)	Compusul	Factor de toxicitate echivalentă (TEF)
2,3,7,8-TCDD ^a	1	2,3,7,8-TCDF	0,1
1,2,3,7,8-PhCDD	1	2,3,4,7,8-PnCDF	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
OCDD	0,0001	OCDF	0,0001

* conform datelor WHO; a) T = tetra, Ph = penta, Hx = hexa, Hp = hepta, O = octa

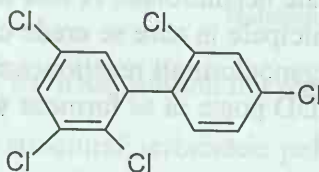
Factorul de toxicitate echivalentă definește de câte ori trebuie înmulțită cantitatea respectivă de substanță pentru a atinge toxicitatea 2,3,7,8-tetraclo-rodibenzo-*p*-dioxinei (TCDD).

Tabelul 2.17.

Valorile LD₅₀ ale TCDD față de diferite specii de animale

Specia	LD ₅₀ (μg/kg)	Specia	LD ₅₀ (μg/kg)
Porcușor de mare	0,6 2,0	Câine	100 200
Șobolan	20,0 45,0	Șoarece	110 280
Maimuță	70	Hamster	110 5000

Un alt tip de poluanți ai mediului sunt bifenilii policlorurați (PCs). Au fost găsiți în apele din întreaga lume, în sedimente, în țesuturi la păsări și pești. Ei constituie o clasă importantă de produse uzate. Se obțin prin substituirea a 1-10 atomi de clor într-o structură bifenil aril ceea ce poate produce până la 209 compuși diferiți (congeneri). Structura unui congener specific cu 5 atomi de clor este următoarea:



Aplicațiile industriale ale bifenililor policlorurați sunt multiple ca de exemplu, la impregnarea bumbacului și azbestului, ca plastifianți, ca aditivi pentru unele vopsele epoxidice, în aplicații electrice, aplicații care contribuie la dispersarea și acumularea lor în mediu. Deși acești produși pot fi distruși prin

procese speciale de incinerare ei au fost întâlniți în câteva cazuri ca prezenți în sedimentele unor râuri (decontaminarea în 2002 a râului Hudson poluat cu PCB_s a costat în jur de 100 milioane dolari).

Cercetarea PCB_s din sedimente a indicat o scădere a congenerilor înalt clorurați și o creștere a speciilor mai puțin clorurate. Acestea se datorează dehalorespirației propriie bacteriilor anaerobe care folosesc ca acceptor de electroni a PCB_s ce au un conținut mai mare de clor conform reacției:



Producerea acestei reacții are loc într-un interval de timp foarte lung.

Mono și diclorobifenilii ce pot fi produși prin procese anaerobe de tipul celor discutate mai sus sunt degradați de către bacteriile aerobe. Prin procese aerobe, moleculele sunt oxidate iar inelele aril sunt scindate (fig. 2.45).

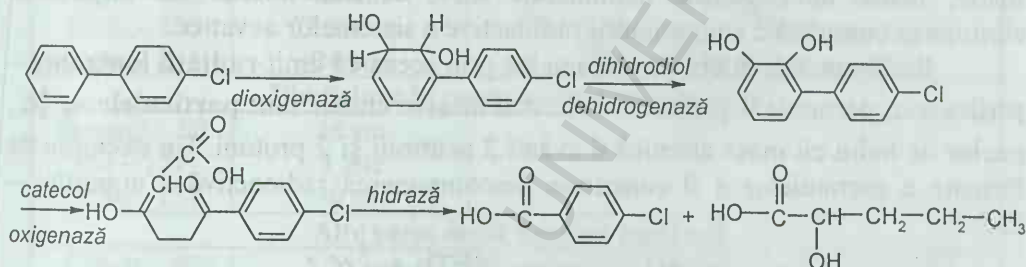
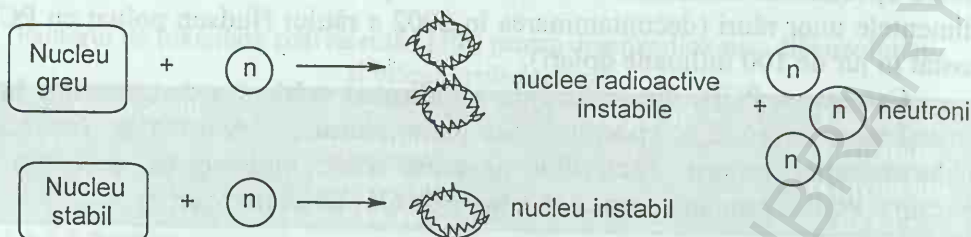


Fig. 2.45. Atacul bacteriilor aerobe asupra PCB_s mono- și diclorosubstituiți

Procesul cuprinde mai multe etape și implică mai multe enzime. O soluție ideală și sigură o constituie introducerea de bacterii aerobe aclimatizate pentru biodegradarea PCB_s împreună cu adaos de oxigen și nutrienți pentru creșterea lor. Prin procesul final de mineralizare PCB_s sunt transformați în clor anorganic, dioxid de carbon și apă.

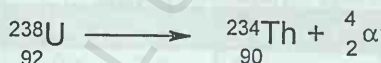
2.6. RADIONUCLIZI ÎN MEDIUL ACVATIC

Producția masivă de **radionuclizi** (izotopi radioactivi) în special de către armele nucleare și de către reactoarele nucleare este însoțită nemijlocit de creșterea efectelor radioactivității asupra sănătății și mediului. Radionuclizii rezultă ca produși de fisiune ai nucleelor grele proprii, de exemplu elementelor uraniu sau plutoniu. Ei sunt produși și prin reacția neutronilor cu nucleele stabile:



În tabelul 2.18 sunt date exemple pentru cele patru tipuri de radionuclizi care pot fi prezenți în apă. Radionuclizii se formează în cantități mari ca produse reziduale din generatoarele nucleare. Radionuclizii artificiali sunt, de asemenea, folosiți pe scară largă în aplicații industriale și medicale dar în special în cantități foarte, foarte mici. Aceste nenumărate surse de radionuclizi fac imposibilă eliminarea completă a contaminării radioactive a sistemelor acvatice.

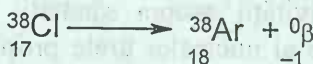
Radionuclizii diferă de alte nuclee prin aceea că emit **radiații ionizante** – particule α , particule β și raze γ . Cele mai masive emisii sunt **particulele α** , ${}^4_2\alpha$, nuclee de heliu cu masa atomică 4 având 2 neutroni și 2 protoni. Un exemplu de formare a particulelor α îl constituie descompunerea radioactivă a uraniului – 238:



Radiația β constă fie din electroni negativi, înalt energetici, reprezentați ca ${}^0_{-1}\beta$, fie din electroni pozitivi, numiți pozitroni și reprezentați ${}^0_{+1}\beta$. Un emitent tipic β , ${}^{37}\text{Cl}$, poate fi produs prin iradierea clorului cu neutroni. Nucleul ${}^{37}\text{Cl}$ a cărui abundență naturală este de 24,5% absoarbe un neutron producând ${}^{38}\text{Cl}$ și o radiație γ :



Nucleul de ${}^{38}\text{Cl}$ este radioactiv și pierde o **particulă β** devenind astfel nucleul de ${}^{38}\text{Ar}$:



Tabelul 2.18.

Radionuclizii din apă

Radionuclid	Țimp de înjumătățire	Reacția nucleară, descriere, sursă
Radionuclizi naturali și din reacții cosmice		
Carbon – 14	5 730 ani	$^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}^*$, neutroni termici din surse cosmice, fabricarea armelor nucleare reacționează cu N_2 atmosferic
Potasiu – 40	$\sim 1,4 \cdot 10^9$ ani	0,0119% din potasiu natural inclusiv potasiul din corp
Radionuclizi naturali din seria ^{238}U		
Radiu – 226	1 620 ani	Difuzie din sedimente, atmosferă
Plumb – 210	21 ani	$^{226}\text{Ra} \rightarrow 6 \text{ etape} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$
Toriu – 230	75 200 ani	$^{238}\text{U} \rightarrow 3 \text{ etape} \rightarrow ^{230}\text{Th}$ format <i>in situ</i>
Toriu – 234	24 zile	$^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$ format <i>in situ</i>
Din fisiune în reactoare și arme nucleare		
Stronțiu – 90	28 ani	
Iod – 131	8 zile	
Cesiu – 137	30 ani	
Alte surse decât fisiunea nucleară		
Cobalt – 60	5,25 ani	Din reacțiile neutronilor în reactor, altele decât fisiunea
Mangan – 54	310 zile	Din reacțiile neutronilor în reactor, altele decât fisiunea
Plutoniu – 239	24 300 ani	$^{238}\text{U} (n, \gamma) ^{239}\text{Pu}$, captura unui neutron de către uraniu

- notația $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$ indică faptul că azotul – 14 reacționează cu un neutron (n) eliminând un proton (p) și formând izotopul carbon – 14

Razele γ sunt radiații electromagnetice similare radiațiilor X deși mai bogate energetic. Deoarece energia radiațiilor γ este adeseori o proprietate bine definită a emisiei nucleare, ele pot fi folosite în unele cazuri pentru analiza calitativă și cantitativă a radionuclizilor.

Efectul primar al particulelor α și β ca și al razelor γ asupra substanțelor și materialelor este producerea de ioni. Din acest motiv sunt numite radiații ionizante. Radiațiile γ sunt mult mai penetrante decât particulele α și β dar cauzează o ionizare mai scăzută.

Pericolul radiațiilor pentru organismele vii constă în inițierea de către ele a unor reacții dăunătoare în țesuturi. De exemplu, produc ruperi de legături chimice în macromoleculele care asigură procesele vieții. În cazul iradierilor periculoase acute este distrusă măduva osoasă care produce celulele roșii de sânge a căror concentrație scade dramatic.

Radiațiile induc mutații genetice care devin evidente abia la câțiva ani după expunere.

Unii radionuclizi au fost găsiți în apă, în primul rând radium și potasiu - 40 provenind din surse naturale, din minerale prin solubilizare. Alții provin din surse poluante ca reactoare nucleare și centre de testare a armelor nucleare. Nivelele de radionuclizi prezenți în apă se măsoară în unități de picocurie/litru (pCi/L) unde 1 curie reprezintă $3,7 \cdot 10^{10}$ dezintegrări/sec iar un picocurie este $1 \cdot 10^{-12}$ dintr-un curie sau $3,7 \cdot 10^{-2}$ dezintegrări/sec.

Radionuclidul cel mai întâlnit în apa de băut este radium, Ra. Nivelul maxim (MCL_s) admis de către Agenția de Protecția Mediului a Statelor Unite pentru radium total (^{226}Ra plus ^{228}Ra) în apa de băut este fixat la nivel de picocurie/litru. Din fericire, procesele curente de dedurizare a apei concomitent cu eliminarea nivelelor excesive de calciu sunt relativ eficiente și în îndepărtarea radiului din apă.

2.7. TRATAMENTUL APEI

Pentru tratamentul apei există trei tipuri majore aplicate în practică:

- purificarea apei pentru uz domestic;
- tratamentul apei pentru aplicații industriale specializate;
- tratamentul apelor de canal pentru a le face acceptabile pentru eliberare (evacuare) în mediu sau pentru reutilizare (reziduale).

Tipul și gradul tratamentului depinde puternic de sursă și de direcția de folosire a apei. Apa ce urmează a fi folosită în scopuri domestice trebuie dezinfectată până la capăt pentru a elimina microorganismele cauzatoare de boli dar cu toate acestea ea poate să conțină niveluri apreciabile de săruri de calciu și magneziu dizolvate (duritate). Apa folosită în instalații de fierbere poate să conțină bacterii dar trebuie să fie dedurizată pentru a împiedica formarea pietrei pe pereții cazanului. Apele reziduale ce urmează a fi descărcate în râurile mari poate fi supusă unui tratament mai puțin riguros decât apa ce va fi reutilizată într-o regiune aridă. Necesitățile de apă ale Planetei cresc permanent în condițiile în care resursele sunt limitate, ceea ce impune găsirea unor metode tot mai sofisticate și aplicabile pe arii tot mai mari pentru tratamentul apei.

Cele mai multe procese fizice sau chimice folosite pentru tratamentul apei implică fenomene similare și metode mecanice asemănătoare de realizare. În varianta ideală, nivelul de epurare a apelor uzate trebuie să fie suficient nu numai pentru evacuarea lor în emisar dar și pentru folosirea repetată pentru necesitățile casnice și gospodărești.

2.7.1. Tratamentul apelor urbane

În majoritatea țărilor din lume, în calitate de apă potabilă se folosește apa din lacuri sau râuri precum și apele subterane. Ca regulă, înaintea pompării acestor ape în rețeaua de distribuție, ele se supun purificării în instalații speciale. Scopul prelucrării apei este aducerea calității ei până la nivelul standard.

Principiile sanitare de apreciere a apei potabile au la bază trei grupe de indici care asigură:

- securitatea epidemiologică a apei;
- compoziția chimică netoxică pentru sănătatea omului;
- proprietățile organoleptice bune ale apei (claritate, miros, gust).

În figura 2.46 este prezentată schema de principiu a unei uzine pentru tratamentul apei municipale. În exemplul ales este tratată o apă cu o duritate excesivă și cu un nivel ridicat de fier.

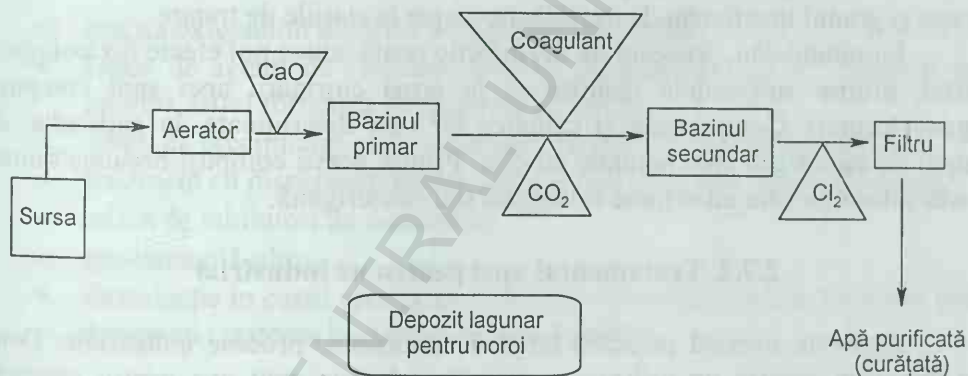


Fig. 2.46. Schema de principiu a unei uzine pentru tratamentul apei municipale

Apa brută, provenită de la sursă (lac, fântână, râu, puț de escavație, izvor etc.) este trimisă la un aerator. Prin contactul apei cu aerul sunt îndepărtate volatilele dizolvate ca metan, metilmercaptan (CH_3SH) și metaboliți bacterieni. Contactul cu oxigenul, de asemenea, este o cale auxiliară de îndepărtare a fierului prin oxidarea fierului (II) solubil la fier (III) insolubil. Adăugarea, după aerare, de calciu sub formă de CaO sau Ca(OH)_2 ridică pH -ul ceea ce determină formarea precipitatelor ce conțin ioni Ca^{2+} și Mg^{2+} responsabili pentru duritatea apei. Aceste precipitate se depun din apă în bazinul primar. Cea mai mare parte din materialul solid rămâne în suspensie și necesită adăugarea de coagulanți (ca sulfati de fier (III) și de aluminiu care formează hidroxizii respectivi care sunt gelatinoși) pentru depunerea particulelor coloidale. Silicatul activat sau

polielectroliți sintetici pot fi, de asemenea, adăugați pentru a stimula coagularea sau flocularea. Depunerea se produce în cel de al doilea bazin după ce a fost barbotat dioxid de carbon pentru scăderea pH-ului. Nămolul din ambele bazine este pompat în depozitul lagunar pentru noroi. În final, apa este clorinată și pompată în magistrala de apă a orașului. Practica exploatarea sistemelor de alimentare orășenească, respectiv comunală, cu apă arată că, în multe cazuri, calitatea apei potabile scade la transportul ei prin rețeaua de distribuție din cauza proceselor biologice care au loc. Acest fenomen este caracteristic pentru rețelele alimentate de surse de suprafață sau subterane și cel mai bine se observă în apeductele de lungimi mari în care apa se află timp îndelungat.

Procesele biologice se dezvoltă ca rezultat al pătrunderii în sistemul de alimentare cu apă a unei microflore diferite. Se remarcă bacteriile de oxidare a fierului, microflora sulfat reducătoare și alte organisme acvatice, invizibile cu ochiul liber: chiști de lamblia, bacterii coliforme, colifagi și enterovirusi (agenți ai unor boli parazitare și virusologice, microbiene și virale care se răspândesc pe cale acvatică). Procesele biologice exercită o mare influență asupra stării tehnico-sanitare a rețelei și asupra înrăutățirii calității apei potabile. La dezvoltarea proceselor biologice din apa potabilă contribuie poluarea antropogenă a surselor de apă și gradul insuficient de dezinfecție a apei la stațiile de tratare.

La rândul său, procesul de dezinfecție poate aduce noi efecte toxicologice. Astfel, printre substanțele identificate în urma clorinării apei sunt compuși organoclorurați. Componenta și calitatea lor sunt determinate, în particular, de timpul de contact al apei naturale cu clor. Printre acești compuși organoclorurați există substanțe care au acțiune mutagenă sau cancerigenă.

2.7.2. Tratatamentul apei pentru uz industrial

Apa este folosită pe scară largă în numeroase procese industriale. Două din direcțiile majore de utilizare a apei în industrie sunt apa pentru cazanele producătoare de agent termic și respectiv apa de răcire. Modul și gradul de tratament al apei pentru uz industrial depinde de folosirea sa finală. Astfel, pentru apa de răcire poate fi suficient un tratament minimal, în schimb în cazul apei pentru cazane este necesară îndepărtarea substanțelor corozive și folosirea soluțiilor dezincrustante este esențială pentru a putea fi utilizată. În cazul apei folosită în industria alimentară este obligatoriu ca aceasta să fie liberă de agenți patogeni și substanțe toxice.

Un tratament impropriu aplicat apei pentru uz industrial poate cauza probleme de coroziune, formare de cruste, reducerea transferului termic în schimbătoarele de căldură, reducerea curgerii apei, contaminarea producției. Acestea vor micșora performanța echipamentelor sau chiar scăderea acestora, vor crește costurile energetice datorită ineficienței utilizării căldurii sau agentului de răcire, creșterea costurilor pentru pomparea apei, determinări ale produselor.

La alegerea și operarea unui tratament pentru apa folosită în industrie trebuie luați în considerare numeroși factori dintre care amintim:

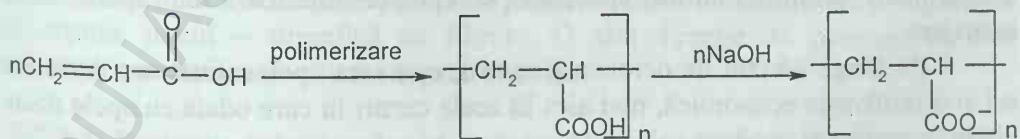
- cerințele pentru apa folosită;
- accesibilitatea din punct de vedere cantitativ și calitativ a surselor de apă;
- folosirea secvențială a apei (alegerea proceselor într-o succesiune în care calitatea apei necesare procesului respectiv scade progresiv);
- reciclarea apei;
- evacuări standard.

Tratamentul extern aplicat, de obicei în uzine, apei de alimentare utilizează operații fizice ca: aerare, filtrare, clarificare pentru a îndepărta materialele care pot cauza probleme apei. Acestea sunt solide suspendate sau dizolvate și gaze dizolvate. După acest tratament de bază, apa poate fi despărțită în curenți diferite dintre care unele pot fi folosite direct, fără un alt tratament iar altele trebuie tratate funcție de destinațiile specifice.

Tratamentul intern are în vedere modificarea proprietăților apei pentru aplicații specifice. Tratamentele interne sunt diverse, ca:

- reacția oxigenului dizolvat cu hidrazină sau sulfid;
- adaos de agenți de chelatare care să reacționeze cu Ca^{2+} dizolvat și să prevină astfel formarea depunerilor de calciu;
- adaos de precipitanți precum fosfații, pentru îndepărtarea calciului;
- tratament cu dispersanți pentru a împiedica formarea pietrei de cazan;
- adaos de inhibitori de coroziune;
- ajustarea pH-ului;
- dezinfecție în cazul apei pentru industria alimentară sau dezinfecție pentru a preveni creșterea bacteriană în apa de răcire.

Tratamentul apei cu dispersanți asigură menținerea particulelor de CaCO_3 care prin depunere pe pereții cazanului ar forma o crustă, „piatra de cazan”, în suspensie în apă. Unul dintre cei mai eficienți dispersanți folosiți în acest scop este poliacrilatul fabricat prin polimerizarea acidului acrilic urmată de transformare în sare prin tratare cu o bază:



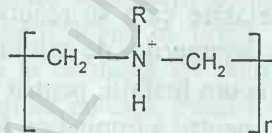
Prin sarcina sa negativă polymerul menține dispersate în apă particulele care prin depunere ar forma piatra. Poliacrilatul nu este biodegradabil și se acumulează în noroiul reziduu de la procesele de tratare a apei.

Principalele tipuri de agenți de floclurare folosiți în tratamentul apei sunt prezentate în tabelul 2.19.

Tabelul 2.19.
Tipuri de agenți de floclurare

Polimer	Structura	Caracter, după dizolvare în apă
Poliacrilat	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COO-Na}^+}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} \right]_n$	anionic
Polietileniminic*	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{N}} - \text{CH}_2 \right]_n$	cationic
Polietilen oxid	$\left[\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 \right]_n$	neionic

* poate conține și catene laterale substituie la N ce conțin 30-40% grupări aminoterțiare



2.7.3. Tratamentul (epurarea) apelor reziduale (ape uzate)

Apele reziduale comunale tipice au material ce conține oxigen, sedimente, grăsimi, uleiuri, depuneri, bacterii patogene, viruși, săruri, nutrienți ai algelor, compuși organici, metale grele și o varietate de deșeuri de la ciorapi, jucării până la materiale buretoase, materiale textile îmbibate.

Apele industriale uzate deseori nu se epurează prin metoda biologică ci se aplică o epurare fizico-chimică parțială până la evacuarea în colectorul orășenesc. Deci, cea mai rațională schemă de epurare a acestora se reduce la îndepărtarea în întreprinderi a impurităților specifice și epurare ulterioară cu apele uzate menajere.

Pe lângă efectul de ocrotire a naturii, epurarea apelor uzate are de multe ori și o motivație economică, mai ales în acele cazuri în care odată cu apele uzate ajung în emisar și produse valoroase.

Există câteva caracteristici pentru apele reziduale. Aceste caracteristici includ turbiditatea (exprimată în grade internaționale de turbiditate), suspensiile solide (ppm), solid total dizolvat (ppm), aciditate (concentrație ion H^+ sau pH), oxigen dizolvat (în ppm O_2). Necesarul biochimic de oxigen este folosit ca măsură a substanțelor solicitatoare de oxigen.

Procesele folosite curent pentru tratarea apelor reziduale pot fi împărțite în trei categorii și anume: un tratament primar, un tratament secundar și în final un tratament terțiar, toate bazate pe procedee fizice și chimice.

2.7.3.1. Tratamentul primar al apelor reziduale

Tratamentul primar al apelor reziduale constă în îndepărtarea materialelor insolubile ca șroturi (de la extracția uleiului, de la măcinarea cerealelor), nisip, zaț de cafea, grăsimi sau depuneri. Prima etapă este o triere, sortare pentru îndepărtarea sau reducerea dimensiunilor rămășițelor și solidelor mari care intră în sistemul apelor reziduale.

Pentru îndepărtarea impurităților dispersate grosier se folosesc metode mecanice. Această epurare se realizează prin depunere în bazine de sedimentare cu acțiune periodică sau continuă. Cele mai răspândite sunt **deznisipătoarele** și **bazinele de decantare** primare și secundare, de obicei cu formă circulară. O altă metodă de îndepărtare a impurităților dispersate grosier este **flotația**, adică transportul substanțelor din masa lichidului la suprafața lui cu ajutorul bulelor de gaz. Combinațiile „particulă – bulă de gaz” ajung la suprafață, apoi se înlătură. Se aplică, de asemenea, și flotație ionică bazată pe capacitatea ionilor anorganici de a forma cu substanțele superficiale active un produs hidrofob care se absoarbe apoi pe substanțele dintre fazele gaz – lichid. Înlăturarea particulelor din instalația de flotație se face sub formă de spumă. Metoda de flotație se recomandă nu numai pentru epurare ci și pentru extragerea din apele uzate a produselor prețioase.

O metodă mult folosită pentru purificarea apei de impuritățile grosier dispersate este **filtrarea**. Ea este importantă la folosirea repetată a apelor uzate în procese tehnologice și în sistemele de alimentare cu apă recirculată. Se folosesc filtre cu barieră de filtrare sau cu umplutură granulară. În calitate de umplutură se folosește fie prundiș fin, nisip de cuarț sau materiale argiloase naturale. Particulele în suspensie sunt reținute în apă datorită aderenței la umplutura filtrului. În timp, capacitatea de reținere a filtrului se micșorează și este posibilă trecerea particulelor în filtrat. Înrautățirea calității filtrului și mărirea rezistenței hidraulice impune spălarea umpluturii. Operația se reciclează prin trecerea, în contracurent, a unui jet de apă curată.

Prin utilizarea membranelor filtrante (ultrafiltrare) procedeele de filtrare au progresat mult. Membranele filtrante permit mărirea considerabilă a suprafeței de acțiune lichid – suprafață de filtrare. O altă direcție de perspectivă este aplicarea instalațiilor de filtrare în strat fluidizat.

2.7.3.2. Tratamentul secundar al apelor reziduale prin procesare biologică

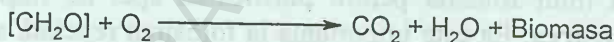
Metodele biologice de epurare a apelor uzate sunt asemănătoare cu procesele microbiologice naturale de autopurificare a mediului acvatic. Aici se manifestă în formă concentrată căile și legitățile de bază ale transformării biochimice a substanțelor poluante.

Cel mai evident motiv al materialului organic biodegradabil din apele reziduale este **consumul biochimic de oxigen (CBO)**. Acesta reprezintă cantitatea de oxigen consumată de către microorganisme într-un anumit interval de timp pentru descompunerea biochimică a substanțelor organice conținute într-un litru de apă. Timpul standard stabilit este de 5 zile la temperatura de 20°C și la întuneric. Se notează CBO_5^{20} , se exprimă în mg/dm^3 și este un test biologic empiric în care condițiile apei și anume temperatura, concentrația oxigenului sau tipul de bacterii joacă un rol decisiv. Din cauza acestor factori reproductibilitatea determinărilor este mult mai mică decât a testelor chimice. Totuși CBO_5 are o importanță deosebită pentru aprecierea poluării apelor de suprafață și a apelor uzate.

Metodele biologice de epurare a apelor uzate cu un conținut ridicat de substanțe organice cu ajutorul microorganismelor pot fi aerobe, anaerobe și combinate.

Cea mai simplă metodă biologică aerobă de epurare se derulează în condiții naturale, nemijlocit, în bazin sau la sol. La aplicarea metodelor pedologice de epurare biologică, apele uzate se evacuează pe câmpuri destinate special unor astfel de scopuri (câmpuri de irigare sau câmpuri de filtrare).

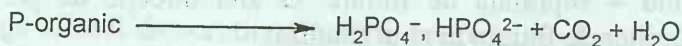
În soluri, apele uzate se supun acțiunii oxidative a microorganismelor. Concomitent cu oxidarea substanței organice are loc sinteza biomasei microorganismelor. Ca rezultat al acțiunii totale a microorganismelor are loc oxidarea substanțelor organice până la produși gazoși. Conform reacțiilor de mai jos, hidrații de carbon se oxidează până la dioxid de carbon și apă:



Azotul organic din moleculele de aminoacizi, proteine, acizi nucleici, enzime este oxidat la amoniu respectiv la nitrați:



Sulfur și fosforul care intră în componența multor compuși organici se oxidează până la anionii acizilor oxigenați aflați la starea de oxidare superioară:



Instalațiile de epurare biologică artificială sunt reprezentate de biofiltre și aerotancuri. Biofiltrele sunt caracteristice instalațiilor care imită metodele pedologice de epurare. Au formă rotundă, sunt prevăzute cu un disc rotativ și un dispozitiv de stropire. Apa reziduală este pulverizată continuu, la intervale de 5 – 15 minute peste bucăți de piatră sau alt material suport solid, acoperite cu microorganisme. Structura biofiltrului, numit și filtru percolator, este astfel

concepută încât contactul apei reziduale cu aerul este permis iar degradarea materialului organic se produce sub acțiunea microorganismelor.

Esența procesului de epurare a apelor uzate cu ajutorul acestor biofiltre constă în oxidarea substanțelor organice în biopelícula formată de microorganismele imobilizate. Ca material purtător al biopeliclei se poate folosi de exemplu și polistiren expandat sau azbociment. Biopelícula se formează la suprafața discurilor, ca rezultat al imobilizării naturale a celulelor microflorei din apele uzate. Pentru atingerea unei eficiențe sporite se poate lucra în baterii de biofiltre așezate în trepte.

În aerotancuri, epurarea apelor uzate se realizează în condiții care imită bazinele cu o biomasă mare de microorganismele. Aerotancul este un rezervor cu adâncime de 3-6 m, prevăzut cu dispozitive pentru aerare. Aerarea se face în scopul saturării masei de apă cu oxigen atmosferic necesar pentru asigurarea proceselor vitale ale microorganismelor nămolului activ. Concomitent cu îndepărtarea substanțelor volatile din aerotanc se îndepărtează și o parte din bacterii. Acestea vor avea o acțiune nefavorabilă asupra mediului aerob ambiant. Apa uzată care intră în aerotanc este amestecată cu flacoane de nămol activ, format din concentrat de microorganismele. Aceste microorganismele din nămolul activ transformă substanțele poluante ușor asimilabile, conform reacțiilor de mai sus, și trece împreună cu apa în bazinul de sedimentare secundar, unde are loc separarea lui de apa uzată epurată. O parte din nămolul depus în bazinul de sedimentare secundar revine în aerotanc. O porțiune a aerotancului care nu vine în contact cu apa uzată se numește regenerator. Aici nămolul „se odihnește” asimilând substanțele poluante adsorbite fiind astfel capabil să reia ciclul pentru a biodegrada o nouă cantitate de substanțe biodegradabile.

Prima fază a oxidării biologice, sorbția substanțelor poluante, se realizează în aerotanc în momentul amestecării apei cu nămolul activ. Aici începe și a doua fază – oxidarea substanțelor organice biodegradabile. Sfârșitul fazei de oxidare a poluanților sorbiți are loc în regenerator.

În aceste condiții se realizează epurarea apelor uzate nu numai de substanțele organice ci și de unele substanțe minerale în special formele minerale ale azotului.

Din bazinele de sedimentare secundare, nămolul excedentar este transferat în metanotancuri în care, prin fermentarea nămolului sub acțiunea unor bacterii speciale, în mediu anaerob se produce biogaz. Principalul component al biogazului este metanul.

Înainte de evacuarea apei epurate biologic în bazinul acvatic sau înainte de reîntoarcerii ei în sistemul de reciclare, se poate aplica epurarea avansată sau sterilizarea apei.

Un loc intermediar între autopurificarea naturală și epurarea apelor uzate în biofiltre sau aerotancuri îl reprezintă epurarea în lacuri biologice. Acestea sunt bazine nu prea adânci, create artificial pentru epurarea biologică a apelor uzate pe seama proceselor de autopurificare. Pentru a face posibil acest lucru în aceste „lacuri biologice” se creează anumite condiții:

- adâncime minimă, încălzire și insolație;
- plante acvatice și o biomasă mare de microalge care satură stratul de apă cu oxigen;
- abundență de animale inferioare care mănâncă bacteriile.

Pe fundul lacurilor se dezvoltă intens viețuitoarele nămolului de fund – larvele insectelor, viermi, moluște. În timp de 24 ore, acestea prelucrează o cantitate de nămol care depășește de 4 – 6 ori masa lor. În aceste lacuri se poate crește pește dar atenție, folosirea acestuia în hrana oamenilor trebuie făcută cu prudență deoarece în grăsimea și carnea acestora se pot acumula substanțe toxice.

În lacurile biologice, epurarea apelor reziduale se face în una din variantele:

- apa uzată nediluată trece consecutiv prin cele 4 – 6 trepte ale lacului poziționat pe un teren cu o anumită pantă;
- apa uzată stătută se diluează cu 3 – 5 volume de apă curată și se dă drumul în lacuri mici, fără scurgere unde se cultivă pește; peste 20-30 de zile apa din lacuri se scurge iar lacul se umple din nou cu apă uzată.

La epurarea în lacuri biologice se produce micșorarea considerabilă a conținutului formelor minerale de azot și substanțe organice. Toamna, lacurile se usucă. La interval de 2 – 3 ani fundul lacurilor se ară și se sădesc din nou plante.

Folosirea lacurilor biologice are și o serie de dezavantaje:

- necesită terenuri pentru organizarea lor;
- costuri ridicate;
- posibilitate limitată de curățire;
- caracter sezonier de epurare efectivă;
- risc de accidente ecologice în caz de spargere a bazinelor colectoare de apă uzată (distrugerii mari, moartea viețuitoarelor, poluarea bruscă a apelor naturale).

Eficacitatea epurării biologice depinde de proprietățile micro-organismelor. Mărimea și forma acestor particule depind de componența bacteriană a nămolului. În compoziția particulelor de nămol activ intră actinomicete, ciuperci, alge, viruși și alte microorganisme acvatice. Ca regulă generală pentru compoziția nămolului activ se admite formula brută $C_5H_7O_2N$, respectiv o valoare a consumului chimic de oxigen (CCO) de 1,42 mg O_2 /mg și un conținut de 70% proteine în partea organică a nămolului.

Bacteriile sunt organisme de bază în procesul de epurare. Numărul lor, calculat la 1 g de substanță uscată (nămol acvatic, NA) oscilează între 10^8 - 10^{14} celule. În funcție de nămol se pot dezvolta de la una până la 5 – 8 specii de bacterii care se pot schimba sub acțiunea reactivilor sau a componentelor apelor uzate care au proprietăți mutagene.

Microorganismele sunt sensibile, respectiv au capacitatea de a se acomoda la condițiile de mediu. Această proprietate de acomodare la substanțe netoxice reprezintă un parametru esențial pentru epurarea apelor uzate locale de o compoziție omogenă.

Schimbarea bruscă a condițiilor interioare și exterioare, ca de exemplu micșorarea cantității de oxigen, hidrați de carbon în exces, prezența fosforului și azotului în apele uzate, oscilații importante ale greutateii, aerație prea intensă duc la „îmbolnăvirea” nămolului. Această îmbolnăvire se manifestă prin umflarea nămolului. Un nămol umflat are o suprafață foarte mare și datorită acesteia o capacitate de epurare mai mare decât nămolul obișnuit. Prin umflarea nămolului se mărește indicele volumetric al nămolului dar se micșorează proprietatea nămolului de a sedimenta ceea ce duce la eliminarea sa din bazin.

Indicele volumetric de nămol constituie un criteriu pentru aprecierea proprietăților de sedimentare ale nămolului activ. Viteza de sedimentare a nămolului depinde de **concentrația nămolului activ (NA)**, de diametrul vasului în care are loc sedimentarea, de temperatură și de alți factori. În aceste condiții indicele volumetric de nămol nu este absolut ci este o caracteristică relativă a stării nămolului activ. Pentru aprecierea fiziologică a stării nămolului se folosește de multe ori indicele activității enzimactice a NA reprezentat de activitatea sa dehidrogenazică, catalazică sau catalazo-peroxidazică.

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o apă uzată limpezită care intră la epurare biologică sunt următoarele:

- pH mai mic decât 8,5 dar mai mare decât 6,6;
- temperatura mai mică decât 303 K dar mai mare de 6 K;
- conținut total de săruri mai mic decât 10 g/L;
- poluanți sub concentrație maximă admisă (tabel 2.20) pentru a nu fi toxic față de microorganismele nămolului activ.

În condițiile oxido-reducătoare ale respirației celulare, moleculele substanțelor organice ușor asimilabile servesc ca sursă de electroni care participă la reducerea finală a oxigenului molecular. Cel mai ușor oxidabili biochimic sunt alcoolii, acizii organici, aldehydele, hidrații de carbon, esterii carboxilici, compuși cu azot.

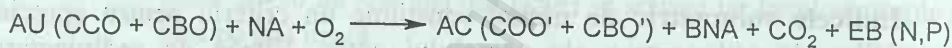
Tabelul 2.20.

Concentrațiile maxime admise pentru poluanți în apele uzate la intrare la epurarea biologică

Poluant	Concentrație maximă admisă, mg/L	Poluant	Concentrație maximă admisă, mg/L
Produse petroliere	25	Crom	2,5
Detergenți	20	Zinc	1
Sulfuri	1	Azot	5
Cupru	0,5	Fosfor	1

Mai greu sunt oxidați alcanii, di- și trietilenglicolii, compușii aromatici, detergenții. Adsorbind din apă uzată substanțele ușor solubile, nămolul activ determină o creștere a biomasei. Această creștere corespunde aproximativ cantității de substanțe eliminate din apa supusă epurării.

Ecuția generală a purificării biochimice poate fi scrisă astfel:



unde: AU = apă uzată

BNA = biomasa crescută a nămolului activ

EB = elemente biogene



Dacă apa uzată are o compoziție chimică omogenă se pot cultiva specii de bacterii capabile să asigure o epurare maximă a apei. În cazul apelor uzate policomponente, cu o compoziție variabilă, speciile selective nu rezistă; are loc o epurare neselectivă a apei uzate pe seama consumării de către nămolul activ a substanțelor ușor asimilabile prezente permanent în apă. Substanțele greu asimilabile, la care organismele din nămolul activ nu reușesc să se adapteze tranzitează prin aerotanc. Din acest motiv nu se distrug compușii specifici industriei chimice cum sunt nitrobenzenul, alchilbenzenul, alchilbenzenii sulfonați.

Studii cinetice asupra apelor uzate și a soluțiilor unor substanțe organice la amestecarea lor cu NA în stațiile de epurare orășenești au evidențiat o proprietate neobișnuită a microorganismelor din nămolul activ. Astfel, dacă valoarea inițială a CBO pentru apa uzată nu este mare, atunci substanțele ușor asimilabile se oxidează repede și adăugarea unei cantități suplimentare de nămol activ nu duce la micșorarea în continuare a CCO. Dacă apa uzată se caracterizează printr-o valoare ridicată a CBO, după primul amestec cu NA

suplimentar se produce o scădere rapidă a CCO după care procesul „încetinește” brusc. Un adaos suplimentar de NA la acest amestec produce, de asemenea, un „salt” al CCO, nivelul „saltului” fiind proporțional cu biomasa NA. Începând de la o biomasă oarecare, adaosul unei noi porții de NA la amestec nu mai determină modificarea valorii CCO. Aceste rezultate indică faptul că NA posedă până la regenerare o capacitate limitată de a consuma substanțele ușor asimilabile din apele uzate.

Pentru a evita îmbolnăvirea NA trebuie să se împiedice pătrunderea în aerotanc a substanțelor toxice și totodată este necesară optimizarea timpului de contact al NA cu apa uzată, determinat în mod hotărâtor de parametrii hidraulici deoarece bazinele de sedimentare au o capacitate limitată de trecere.

La contactul permanent al NA cu apa uzată eficacitatea poate fi crescută în mai multe moduri și anume:

- mărirea concentrației nămolului activ, simpla creștere a dozei de nămol activ în aerotanc mărește proporțional viteza inițială a procesului de epurare biologică. În cazul aerotancurilor obișnuite creșterea concentrației NA nu este de dorit deoarece sistemul de aerare nu asigură procesul cu cantitatea necesară de oxigen;
- mărirea conținutului de oxigen, respectiv folosirea oxigenului pur în locul aerului mărește de 3,7 ori viteza de oxidare biochimică a substanțelor poluante. Efectul pozitiv este însă contrabalansat de două neajunsuri. În primul rând pentru oxidare se folosesc numai 10-15% din oxigenul introdus, partea rămasă pierzându-se în atmosferă. În al doilea rând, cheltuielile pentru obținerea oxigenului sunt însemnate;
- ridicarea temperaturii mediului apos; creșterea temperaturii de la 298 K până la 310 K este însoțită de creșterea vitezei proceselor de oxidare de 2-2,7 ori. Folosirea temperaturilor ridicate presupune însă, mari cheltuieli de energie pentru încălzirea volumelor apreciabile de apă;
- stimularea vitezei de oxidare biochimică a substanțelor poluante; adăugarea de nămol care conține fier la apa uzată ridică eficiența epurării până la 95% comparativ cu epurarea biologică obișnuită a cărei eficiență este de 60-70%. Introducerea în NA a algelor cultivate cu clorelă micșorează indicele de nămol de 1,5 ori și mărește eficacitatea purificării de acizi până la 98%. Tot pentru intensificarea procesului de oxidare a apelor uzate se folosesc 2,4-dinitrofenol și azida de sodiu, ozonul și peroxidul de hidrogen;
- folosirea de agenți mutageni ca nitrozometiluree; cu ajutorul mutagenului se prelucrează o cantitate mică de nămol care apoi se introduce în aerotanc. Operația se repetă la fiecare 1-2 luni deoarece mutanții își pierd treptat proprietățile moștenite;
- preepurarea apelor uzate în scopul micșorării conținutului de substanțe greu biodegradabile.

La epurarea apelor uzate orășenești (menajere) se formează o cantitate mare de reziduuri (nămoluri) a căror utilizare prezintă o mare problemă. Astfel de reziduuri au un miros neplăcut, se usucă greu, conțin o cantitate mare de microorganisme patogene. Drept urmare, aceste reziduuri se supun unei prelucrări în instalații speciale de tratare în care are loc descompunerea microbiană a mediului organic solid în condiții anaerobe (vezi 2.7.3.2).

În ultimul timp s-au dezvoltat metode combinate bio-fizico-chimice de purificare a apelor uzate. De exemplu, se are în vedere combinarea epurării biologice cu epurarea apelor uzate pe cărbune activ. În prezența cărbunelui activ, microorganismele oxidează substratul adsorbit. În plus, particulele de biogel din bazinul de sedimentare secundar se sedimentează mai repede, împreună cu particulele de cărbune. Procesul epurării biologice prin adăugare de praf de cărbune activ oferă posibilitatea de a elimina substanțele poluante de bază mai economic și mai eficient:

- cheltuielile de energie pentru aerare se micșorează cu aproximativ 20%;
- timpul necesar pentru epurarea apelor uzate se micșorează de 1,5 – 2 ori.

2.7.3.3. Tratamentul terțiar al apelor reziduale

Termenul tratamentul terțiar al apelor reziduale, numit uneori tratamentul avansat al apelor reziduale, este folosit pentru a descrie numeroasele procese aplicate efluentului rezultat din tratamentul secundar al apelor reziduale. Contaminanții care sunt îndepărtați în urma tratamentului terțiar pot fi încadrați în următoarele categorii generale:

- suspensii solide;
- materiale anorganice dezvoltate;
- compuși organici dizolvați, inclusiv importanta clasă a nutrienților pentru alge.

În ultimii ani sunt recunoscuți ca poluanți ce pot apare pe neașteptate și trebuie îndepărtați în cursul tratamentului terțiar: produsele farmaceutice, hormonii naturali și de sinteză, alchilfenolii etoxilați și metaboliții acestor produși.

Fiecare categorie de poluanți manifestă proprietăți proprii determinate de natura respectiv de structura lor.

Solidele suspendate sunt primii responsabili de consumul de oxigen biochimic rezidual din efluenți după al doilea tratament. Compușii organici dizolvați sunt cei mai periculoși din punctul de vedere al toxicității lor potențiale. Problema majoră determinată de materiile anorganice dizolvate sunt cele

prezentate de nutrienții algelor, în primul rând de nitrați și fosfați. În plus, între anorganicele dizolvate pot fi întâlnite și metale ce pot fi toxice.

În plus, față de acești contaminanți chimici efluenții rezultați din tratamentul secundar al apelor reziduale pot să conțină microorganisme producătoare de boli ceea ce impune dezinfecția lor în cazurile în care oamenii pot ajunge ulterior în contact cu aceste ape. Astfel pot apare bacterii cauzatoare de dizenterie (*Bacillus dysenteriae*, *Shigell dysenteriae*, *Shigella paradysenteriae*, *Proteus vulgaris*), bacterii ce cauzează holera (*Vibrio cholerae*), cauzatoare de febră tifoidă (*Salmonella typhoza*, *Salmonella paratyphi*). Pot fi prezenți virusuri ce cauzează diaree, infecții oculare hepatite și poliomielită.

În cele mai multe cazuri, lacurile biologice se folosesc în această etapă de tratament terțiar al apelor reziduale.

Sistemele complete fizico-chimice de tratament al apelor reziduale au atât avantaje cât și dezavantaje comparativ cu sistemele de tratament biologic. Ca avantaje sunt menționate prețul de cost mai scăzut precum și faptul că de obicei necesită o suprafață mai mică. Ca dezavantaje apar necesitatea unui control tehnologic mult mai atent și consumul energetic relativ ridicat. Etapele de bază ale unui tratament complet chimic sunt prezentate în figura 2.47. Acest tratament implică îndepărtarea depunerilor și obiectelor solide, clarificare prin adăugarea unui coagulant însoțită frecvent de aditia și a altor substanțe chimice cum ar fi de exemplu oxidul de calciu pentru îndepărtarea fosforului, filtrare pentru îndepărtarea solidelor filtrabile, adsorbție pe cărbune activ, dezinfecție.

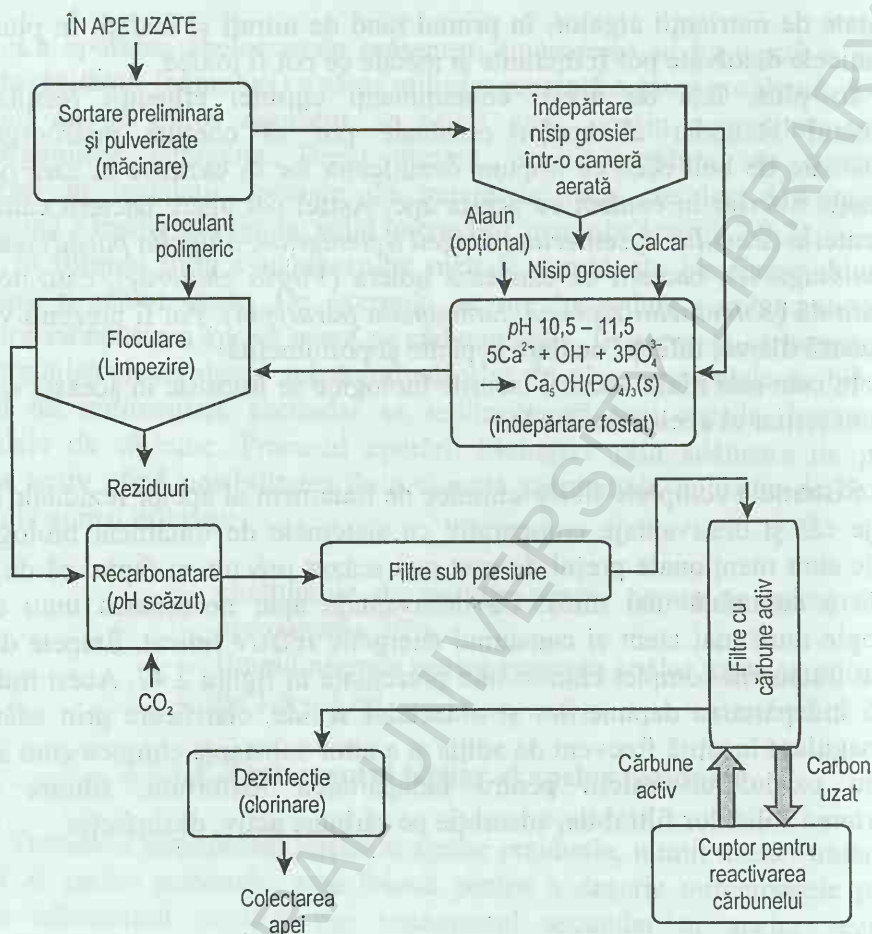


Fig. 2.47. Principalii componenți ai unui tratament fizico-chimic complet pentru apele reziduale orășenești

2.8. EPURAREA APELOR REZIDUALE INDUSTRIALE

Înainte oricărui tratament se impune caracterizarea completă și determinarea constituenților biodegradabili ai oricărei ape reziduale industriale ce urmează a fi epurată.

Una din căile majore pentru îndepărtarea reziduurilor organice este tratamentul biologic cu nămol activ. Funcție de natura poluanților e posibil să fie necesar ca microorganismele să fie aclimatizate pentru degradarea constituenților care în mod normal nu sunt biodegradabili. A doua cale majoră pentru îndepărtarea organicelor din apele reziduale o constituie absorbția acestora pe cărbunele activ din coloanele umplute cu granule de cărbune activ. Procesul are avantajul că sunt reținute și substanțele periculoase toxice sau reactive (ca cele prezente în apele reziduale din industria materialelor explozive). Ca dezavantaj

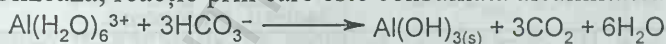
menționăm costul relativ ridicat al regenerării cărbunelui respectiv riscuri de aprindere sau de degajare de toxice în alte cazuri.

Apele reziduale industriale pot fi epurate prin nenumărate procese chimice care includ reacții de neutralizare, de precipitare, de oxido-reducere. Uneori aceste tratamente preced tratamentul biologic; de exemplu, apele reziduale acide sau bazice trebuie neutralizate pentru a permite ulterior microorganismelor să se dezvolte. Cianurile din apele reziduale trebuie întâi oxidate cu clor sau ozon, cu peroxid de hidrogen și lumină UV sau cu oxigen la temperatură și sub presiune. Metalele grele trebuie precipitate cu baze, carbonați sau sulfuri.

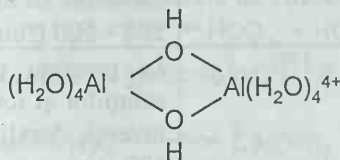
În instalațiile de epurare a apelor reziduale industriale sunt aplicate în mod curent numeroase procese fizice de la simpla separare pe baza diferenței de densitate, la sedimentare, filtrare sau flotare. Apele reziduale pot fi supuse unor operații de concentrare prin evaporare, distilare, extracție cu solvenți, stripare cu aer sau abur. Pentru îndepărtarea unor poluanți se folosesc rășini sintetice cationice pentru îndepărtarea metalelor grele sau organofile, pentru îndepărtarea celor mai diverși poluanți organici (alcooli, compuși carbonilici, derivați halogenați ai alcanilor, alchenelor sau aromateilor, esteri, pesticide).

2.8.1. Îndepărtarea solidelor

Particulele solide relativ mari sunt îndepărtate prin **decantare** și **filtrare**. Pentru îndepărtarea solidelor coloidale este necesară **coagularea**. Cei mai folosiți coagulanți în tratamentul apei sunt sărurile de aluminiu și de fier. Este preferat sulfatul de aluminiu hidratat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. La adăugarea sării în apă, ionul de aluminiu hidrolizează, reacție prin care este consumată alcalinitatea apei:



Hidroxidul de aluminiu gelatinos transportă cu el suspensiile coloidale în vederea decantării. Mai mult, hidroxidul de aluminiu formează dimeri încărcăți electric pozitiv:



respectiv se formează și polimeri înalți care interacționează specific cu particulele coloidale pe care le includ în coagulare. Ionii metalici din coagulanți pot reacționa și cu proteinele virusurilor din apă pe care astfel îi distrug.

Sulfatul de fier (III) anhidru adăugat drept coagulant formează printr-o reacție asemănătoare hidroxidul de fier (III). Acest coagulant are avantajul că funcționează pe un domeniu larg de pH, între 4-11. Sulfatul de fier (II), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ este folosit și el în mod obișnuit drept coagulant. Formează un precipitat gelatinos de oxid de fier (III) hidratat. Pentru a putea funcționa în acest mod, coagulantul trebuie oxidat la fier (III) de către oxigenul dizolvat în apă. La

un pH mai mare decât 8,5 sau de către clor care poate oxida fierul (II) la valori de pH mai scăzute.

Pentru floclarea particulelor se folosesc floclanți polielectrolitici, naturali sau sintetici. Dintre polielectrolitii floclanți naturali se folosesc derivați ai amidonului și celulozei, materiale proteice și gume cu structură polizaharidică. Introduși mai recent, polimerii sintetici selectați sunt polimeri neutri, polielectroliti anionici, polielectroliti cationici.

Pentru îndepărtarea suspensiilor din apă procedeul de **coagulare-filtrare** este mult mai eficient decât filtrarea simplă. Practic pentru coagulare se folosește sulfatul de aluminiu de multe ori cu adaos de polielectroliti iar treapta de filtrare se realizează prin filtre rapide cu nisip sau cărbune (antracit).

Așa cum s-a menționat anterior, filtrarea prin membrane sub presiune este o metodă deosebit de eficientă pentru îndepărtarea solidelor și impurităților din apă. În mod normal, membranele operează prin excluziune moleculară. În ordine descrescătoare a mărimii porilor, procesele sunt:

microfiltrare > ultrafiltrare > nanofiltrare > hiperfiltrare

Membranele folosite la microfiltrare au pori de 0,1-2 μm iar celelalte procedee folosesc în ordine membrane cu pori tot mai mici. Principalele tipuri de membrane folosite în epurarea apelor sunt prezentate în tabelul 2.21.

Tabelul 2.21.

Tipuri majore de procesare prin membrane aplicate la epurarea apelor reziduale

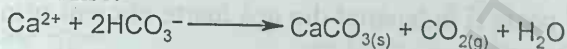
Tip de procesare	Presiune atm.	Contaminanți îndepărtați
Microfiltrare	< 5	Solide suspendate, componenți emulsionați, bacterii, protozoare
Ultrafiltrare	2 – 8	Macromolecule cu masă moleculară între 5 000 – 100 000 (dependent de mărimea porilor membranei)
Nanofiltrare	5 – 15	Molecule cu masa moleculară între 200 – 500 (funcție de mărimea porilor)
Hiperfiltrare	15 – 100	La presiuni până la 15 atm majoritatea soluțiilor și ionilor (apa sălcie cere osmoză inversă, desalinizarea apei cere presiuni de 100 atm)

O problemă comună tuturor membranelor este cea legată de materialul reținut (*retentant* iar lichidul purificat care trece prin porii membranei este *permeat*). Retentantul este concentrat în substanțele care sunt îndepărtate din apă. Una din soluții include evaporarea apei și incinerarea reziduului.

2.9. ÎNDEPĂRTAREA CALCIULUI ȘI A ALTOR METALE DIN APĂ

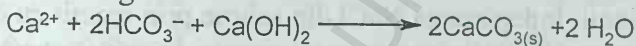
Sărurile de calciu și magneziu sunt în general prezente în apă ca bicarbonați sau sulfati care sunt cauza durtității apei. Cea mai comună manifestare a durtității apei o constituie formarea unor coaguli brânzoși prin reacția săpunului cu ionii de calciu și magneziu (vezi 2.2.3). Deși ionii care provoacă durtatea apei nu formează produse insolubile cu detergenții, ei afectează performanțele acestora. Din acest motiv ionii de calciu și magneziu trebuie îndepărtați din apă.

O altă problemă cauzată de durtatea apei este formarea depozitelor minerale în special la încălzire:

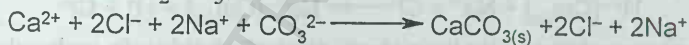


Acestea se depun pe suprafața sistemelor de încălzire a apei, înfundă țevile și reduc eficiența încălzirii.

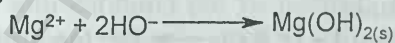
Pentru dedurizarea apei se folosesc în practică câteva procedee. Pe scară largă, ca de exemplu în uzinele de apă orașenești se aplică procedeul oxid/hidroxid de calciu – carbonat de sodiu (sodă calcinată). Calciul din apă este precipitat ca și CaCO_3 iar magneziu ca și $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dacă calciul este prezent sub formă de bicarbonat (durtate temporară) el poate fi îndepărtat prin adăugare doar de hidroxid de calciu singur:



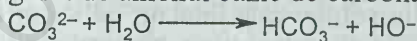
Dacă ionul de bicarbonat nu este prezent la un nivel substanțial trebuie asigurată o sursă de CO_3^{2-} și un pH suficient de ridicat pentru a preveni transformarea celei mai mari părți de carbonat în bicarbonat. Acest lucru este asigurat de adaosul de Na_2CO_3 :



Precipitarea magneziului ca hidroxid necesită un pH mai ridicat decât precipitarea calciului ca și carbonat:



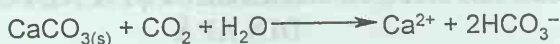
pH -ul ridicat poate fi asigurat de anionul bazic de carbonat din soda calcinată:



În loc de hidroxid de calciu se poate folosi și oxid de calciu care în contact cu apă reacționează rapid:



Apa dedurizată prin procedeul oxid/hidroxid de calciu – carbonat de sodiu are două defecte. Primul defect, din cauza efectelor de suprasaturare de obicei rămâne în soluție ceva CaCO_3 și $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dacă nu sunt îndepărtați acești compuși vor precipita mai târziu și cauzează depozite dăunătoare sau tulburări nedorite în apă. Al doilea defect se datorează folosirii carbonatului de sodiu puternic bazic care conduce la o apă cu pH excesiv de ridicat, până la 11. Pentru a anihila aceste probleme, apa este recarbonată prin barbotare de dioxid de carbon. Acesta transformă carbonatul de calciu și hidroxidul de magneziu puțin solubili în bicarbonații respectivi care sunt solubili:



Dioxidul de carbon metabolizează și excesul de ion hidroxil:



Prin recarbonatare pH -ul este coborât până la domeniul 7,5-8,5. Apa ajustată la pH , alcalinitate și concentrație a ionilor de Ca^{2+} foarte aproape de saturația CaCO_3 este numită *apă chimic stabilizată*. Apa cu concentrația ionului Ca^{2+} mult peste saturația CaCO_3 este numită *apă agresivă*.

Calciul poate fi îndepărtat din apă foarte eficient prin adaos de ortofosfat:

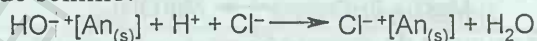


Trebuie subliniat faptul că formarea prin reacție chimică a unui produs puțin solubil pentru îndepărtarea unui solut nedorit ca un ion caracteristic pentru durezza apei, ca un ion fosfat, ion de fier sau de mangan trebuie urmată de o sedimentare într-un aparat potrivit.

O a treia posibilitate de purificare o oferă schimbătorii de ioni care realizează un transfer reversibil al ionilor între soluția apoasă și un material solid capabil să lege ionii. Îndepărtarea NaCl din soluție prin reacții cu doi schimbători de ioni este un exemplu clasic pentru acest proces. În prima etapă soluția apoasă este trecută peste un schimbător de ioni solid, cationic aflat în formă acidă reprezentat ca $\text{H}^+[\text{Cat}_{(s)}]$ când se produce reacția de schimb:



În etapa următoare, soluția este trecută peste un schimbător de ioni anionic în formă de ion hidroxil (reprezentat ca $\text{HO}^-[\text{An}_{(s)}]$) când se produce următoarea reacție de schimb:



Astfel, cationul din soluție este înlocuit de ionul de hidrogen iar anionul din soluție de către ionul hidroxid. Produsul eluat final din coloane este apa pură.

Dedurizarea apei cu schimbători de ioni nu urmărește eliminarea tuturor ionilor dizolvați ci numai acei cationi responsabili de durezza apei. Din acest motiv este necesar numai un schimbător de ioni cationic care se folosește nu în formă acidă ci e preferat ca sare de sodiu (în final la regenerarea cationului se va folosi pentru aceasta clorură de sodiu care este ieftină și nu ridică niciun fel de probleme la manipulare cum ar apare în cazul acidului clorhidric, sulfuric folosiți la regenerarea unui cationit în formă acidă).

În practică se folosesc minerale de silicat de aluminiu cu proprietăți de schimbători de ioni cunoscute ca zeoliți. Un zeolit folosit comercial pentru dedurizarea apei este glauconitul, $\text{K}_2(\text{MgFe})_2\text{Al}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{12}$. Zeoliții sintetici se prepară prin uscarea și mărunțirea gelului alb obținut, prin amestecarea soluțiilor de silicat de sodiu și aluminat de sodiu.

Astăzi se folosesc schimbători de ioni tipici (fig. 2.48 și 2.49).

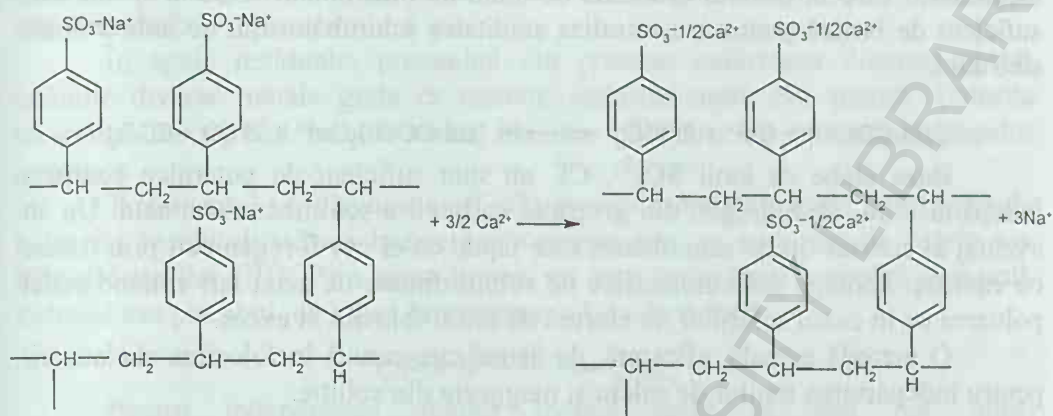


Fig. 2.48. Extragerea calciului din soluție de către un schimbător cationic, puternic acid, forma sare de sodiu

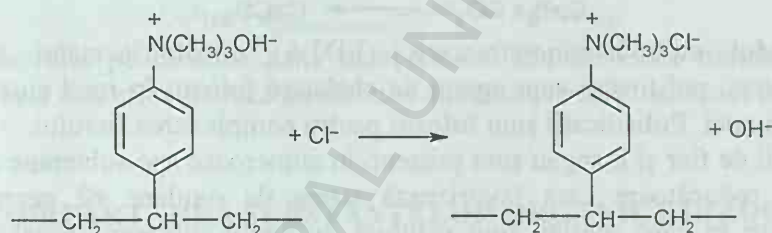


Fig. 2.49. Extragerea clorului din soluție de către un schimbător anionic, puternic bazic

Schimbătorii de ioni cationici pot fi: puternic acizi, cei în care gruparea părinte $\text{--SO}_3\text{H}^+$ este o grupare puternic acidă și schimbători de ioni cationici slab acizi, cei în care gruparea părinte --COOH este un acid slab.

Pentru toți schimbătorii de ioni la un moment dat capacitatea lor de schimb încetează. În acest moment ei trebuie supuși procesului de regenerare și înlocuire a ionilor extrași din soluție cu ioni care să refacă forma inițială a schimbătorului:



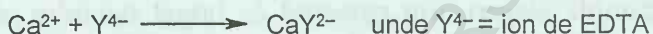
În cazul regenerării schimbătorilor cationici folosiți la dedurizarea apei trebuie folosite cantități mari (exces) de clorură de sodiu. Astfel, din cauza acestora, cantități apreciabile de clorură de sodiu vor fi introduse în apa de canal.

Schimbătorii de ioni cationici slab acizi sunt folosiți pentru îndepărtarea alcalinității care în general este dată de ionul de bicarbonat. Această specie este suficient de bazică pentru a neutraliza aciditatea schimbătorului de ioni cationic slab acid:



Baze slabe ca ioni SO_4^{2-} , Cl^- nu sunt suficient de puternice pentru a îndepărta ionul de hidrogen din gruparea carboxil a schimbătorului acid. Un alt avantaj al acestui tip de schimbători este faptul că ei pot fi regenerați prin tratare cu cantități aproape stoechiometrice de soluții diluate de acizi tari evitând astfel poluarea ca în cazul soluțiilor de clorură de sodiu folosite în exces.

O metodă actuală, eficientă, de dedurizare constă în folosirea chelatizării pentru îndepărtarea ionilor de calciu și magneziu din soluție.



Prin adaosul agentului de complexare concentrația ionului hidratat de calciu din soluție este redusă și astfel este prevenită reacția prin care carbonatul de calciu precipită:



Acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA), nitrilotriacetatul de sodiu (NTA), diverși polifosfați sunt agenți de chelatare folosiți în mod curent pentru dedurizarea apei. Polisilicații sunt folosiți pentru complexarea fierului.

Ionii de fier și mangan sunt prezenți în numeroase ape subterane din cauza condițiilor reducătoare care favorizează starea de oxidare +2 pentru aceste metale, stare în care acestea sunt solubile. În apele subterane nivelul fierului depășește 10 mg/L iar cel al manganului este rareori mai mare decât 2 mg/L. Metodele aplicate pentru îndepărtarea celor două metale depind de oxidarea lor la starea superioară de oxidare la care sunt insolubile. Viteza reacției de oxidare, însoțită de obicei de aerare este dependentă de pH. Un pH ridicat favorizează oxidarea. Procesul de oxidare al Mn (II) solubil la MnO_2 insolubil este un proces complicat ce pare a fi catalizat de către MnO_2 solid care se știe că adsorbe Mn (II). Acest Mn (II) adsorbit este oxidat încet pe suprafața dioxidului de mangan.

Ca agenți de oxidare ai fierului și manganului sunt folosiți uneori clorul și permanganatul de potasiu. Există dovezi că agenții organici de chelatizare cu proprietăți reducătoare mențin fierul (II) în formă solubilă în apă. În aceste cazuri, clorul este eficient deoarece distruge compușii organici și oxidarea fierului (II) devine posibilă.

În apa cu nivel ridicat de carbonat, prin adaos de carbonat de sodiu sau var, și asigurarea pH-ului la nivel peste 8,5 poate fi precipitat direct FeCO_3 și MnCO_3 . Deși relativ simplu procedeul este folosit mai puțin decât cel oxidativ.

În apă pot fi prezente în mod frecvent și în cantități semnificative particule coloidale de fier (III) și mangan (IV) care sunt foarte greu de îndepărtat.

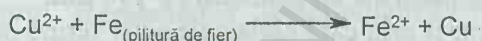
Acestea trebuie puse în legătură cu prezența coloizilor humici sau a substanțelor organice „peptizante” care leagă oxizii metalici coloidal, stabilizându-i.

În apele reziduale, provenind din procese industriale diverse, pot fi întâlnite diverse metale grele ca mercur, cadmiu, cupru sau plumb. Datorită toxicității lor nivelul trebuie redus înaintea eliberării lor în circuitul apelor reziduale.

Tratamentul cu var nestins (CaO) precipită metalele grele sub formă de hidroxizi insolubili, săruri bazice sau coprecipitate cu carbonat de calciu sau hidroxid de fier (III). Prin acest proces nu sunt îndepărtați complet mercurul, cadmiul sau plumbul, de aceea este necesar adaos de sulfură:



Pentru îndepărtarea acestor metale grele se mai pot folosi electrodepunerea (reducerea ionului metalic la metal), osmoza inversă, schimbătorii de ioni. Un procedeu eficient este și extracția cu solvent folosind o substanță chelatizantă organică, solubilă. Cementația este un proces prin care un metal se depune prin reacția ionului său cu un metal mult mai ușor oxidabil:



Adsorbția pe cărbune activ îndepărtează eficient unele metale din apă, procesul fiind mai eficient dacă pe cărbune a fost în prealabil adsorbit un agent de chelatare.

2.10. ÎNDEPĂRTAREA SUBSTANȚELOR ORGANICE DIZOLVATE

Astăzi se suspectează faptul că nivele foarte scăzute de compuși organici „exotici” în ape de băut sunt responsabili de apariția unor cancere sau a altor maladii. Procesele de dezinfecție ale apei care prin natura lor implică condiții chimice severe, în special oxidative au drept consecință apariția unor produși secundari de dezinfecție. Unii sunt produși organici clorurați, apăruiți în apă, în special prin clorurarea substanțelor humice. Îndepărtarea organicelor până la nivele foarte scăzute înaintea operației de clorurare este necesară pentru a preveni formarea trihalometanilor. O altă clasă importantă de produși secundari ai operației de dezinfecție a apei sunt compușii organici cu oxigen ca: aldehide, acizi carboxilici, oxoacizi.

O mulțime de compuși organici supraviețuiesc sau apar în urma tratamentului secundar de epurare a apelor reziduale și trebuie luați în considerare la deversarea sau reutilizarea apei tratate. Aproape jumătate dintre ei sunt substanțe humice cu greutate moleculară între 1 000-5 000. Alături de ei au fost găsiți hidrați de carbon, proteine, detergenți, taninuri, lignine și materiale extractibile cu eter. Ultimele pot conține compuși care sunt rezistenți la biodegradare și sunt potențial toxici, cancerigeni sau mutageni. În extractul eteric au fost găsiți numeroși acizi grași, hidrocarburi din clasa *n*-alcanilor, naftalinei,

difenilmetanului, bifenilului, metilnaftalină, izopropilbenzen, dodecilbenzen, fenol, ftalați și trimetil fosfați. Din cauza greutateii lor moleculare mari și a caracterului anionic, compușii humici influențează unele aspecte fizice și chimice în tratamentul de epurare.

Metoda standard pentru îndepărtarea substanțelor organice dizolvate este adsorbția pe cărbune activ care este fabricat din numeroase materiale-lemn, cărbune. Cărbunele este produs prin arderea mocnită a materiei prime în condiții anaerobe, sub 600°C urmată de o treaptă de activare ce constă într-o oxidare parțială. Dioxidul de carbon poate fi folosit ca un agent de activare la 600-700°C:



sau carbonul poate fi oxidat de către apă la 800-900°C:



Aceste procese crează porozitate, cresc suprafața și conduc atomii de carbon la aranjamente ce au afinitate pentru substanțele organice. Cărbunele activ este comercializat în două tipuri: granule cu diametru 0,1-1 mm și pulbere de cărbune activ ale cărui particule au diametru 50-100 μm.

Mecanismul exact prin care cărbunele activ reține materialele organice nu este cunoscut. O explicație o constituie suprafața sa activă foarte mare. În practică este preferată folosirea cărbunelui activ granular care poate fi „fixat în pat” peste care se scurge apa. Acumularea de material reținut cere reactivări periodice ale patului de cărbune. Cea mai economică regenerare a cărbunelui se realizează prin încălzirea sa la 950°C în atmosferă de aburi-aer. Prin această procesare, substanțele organice adsorbite sunt oxidate iar suprafața activă a cărbunelui este regenerată. Pierderile sunt de aproximativ 10% cărbune activ.

Îndepărtarea substanțelor organice poate fi realizată și cu ajutorul adsorbanților polimeri sintetici. Un astfel de polimer este Amberlit XAD-4 care are suprafețe hidrofobe și atrage puternic compușii organici relativ insolubili, cum sunt pesticidele clorurate. Porozitatea acestor polimeri este peste 50% din volum iar suprafața activă poate fi mai mare decât 850 m²/g. Sunt ușor regenerabili de către solvenți ca izopropanol și acetonă. În condițiile corecte de operare acești polimeri îndepărtează teoretic toți compușii organici neionici dizolvați. De exemplu, fenolul de la un nivel de 250 mg/L prin tratament corect cu Amberlit XAD-4 este redus la mai puțin decât 0,1 mg/L.

Substanțele organice dizolvate pot fi îndepărtate prin oxidare cu ozon, peroxid de hidrogen, oxigen molecular (cu sau fără catalizator), clor și derivații săi, permanganat sau ionul de ferat (VI). În unele cazuri pot fi îndepărtate și prin oxidare electrochimică.

2.11. ÎNDEPĂRTAREA SUBSTANȚELOR ANORGANICE DIZOLVATE

Îndepărtarea substanțelor anorganice este esențială pentru ca recircularea completă a apei să fie fezabilă. Efluentul de la tratamentul secundar de epurare conține cu 300-400 mg/L mai mult material anorganic dizolvat decât conducta orășenească de alimentare cu apă. Este evident că reciclarea în totalitate a apei, fără îndepărtarea substanțelor anorganice va cauza acumulări la un nivel intolerabil al substanțelor dizolvate. Chiar dacă apa nu este destinată unei reutilizări imediate îndepărtarea nutrienților anorganici fosfor și azot este dorită pentru a reduce eritrofitatea în aval.

Cea mai la îndemână metodă pentru îndepărtarea anorganicilor din apă este distilarea. Operația nu este posibilă din punct de vedere economic datorită prețului de cost ridicat al energiei. Mai mult, materiale volatile, ca amoniac și compuși odoranți, sunt răspândite pe o arie mare prin distilare chiar dacă s-au luat măsuri pentru prevenire. Înghețarea produce o apă foarte pură dar în prezent este o tehnologie neeconomică.

Din cauza celor prezentate mai sus extracția cu schimbători de ioni și procesarea cu ajutorul membranelor (electrodializa, osmoza inversă) sunt mijloacele cele mai convenabile din punct de vedere economic pentru îndepărtarea materialelor anorganice din apă.

Electrodializa constă din aplicarea unui curent direct de-a lungul masei de apă separată în straturi verticale prin membrane permeabile alternativ pentru cationi respectiv anioni. Cationii migrează către catod iar anionii către anod. Cationii și anionii intră împreună într-unul din straturile de apă și ambii trec în stratul adiacent. Astfel, straturi de apă îmbogățite în săruri alternează cu acelea din care sărurile au fost îndepărtate (vezi fig. 2.50). Apa din straturile îmbogățite în săruri este recirculată într-o oarecare măsură pentru a preveni o acumulare excesivă de săruri.

Deși ionii relativ mici constituenți ai sărurilor dizolvate în apele reziduale trec ușor prin membrane, ionii organici mari, de exemplu cei ai proteinelor și coloizilor încărcati electric migrează către suprafața membranei pe care o îmbrăncesc sau o astupă reducându-i eficiența. În plus, microorganismele ce cresc pe membrană pot, de asemenea, produce îmbâcsirea acesteia.

Rezultatele practice din instalații pilot arată că electrodializa are potențial pentru a fi o metodă economică și aplicabilă la scară industrială pentru a îndepărta 50% din anorganicele dizolvate, prezente în efluentul tratamentului secundar de epurare cu condiția unui pretratament prin care să se elimine substanțele ce produc îmbâcsirea membranelor. Un astfel de nivel de eficiență permite recircularea repetată a apei respective.

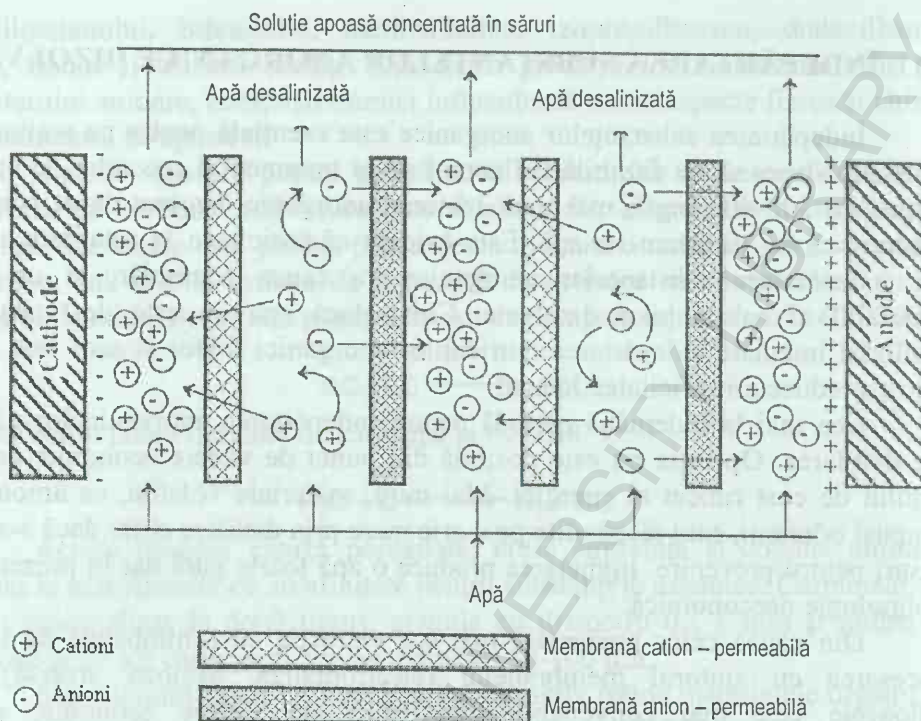


Fig. 2.50. Instalație de dializă pentru îndepărtarea materialului ionic din apă

Osmoza inversă este unul din procesele folosite pentru purificarea apei ce poate include nonfiltrarea, ultrafiltrarea și microfiltrarea. Cum se poate observa din figura 2.51 procesul constă în forțarea apei pure să treacă printr-o membrană semipermeabilă care permite pasajul apei dar nu și a altor materiale.

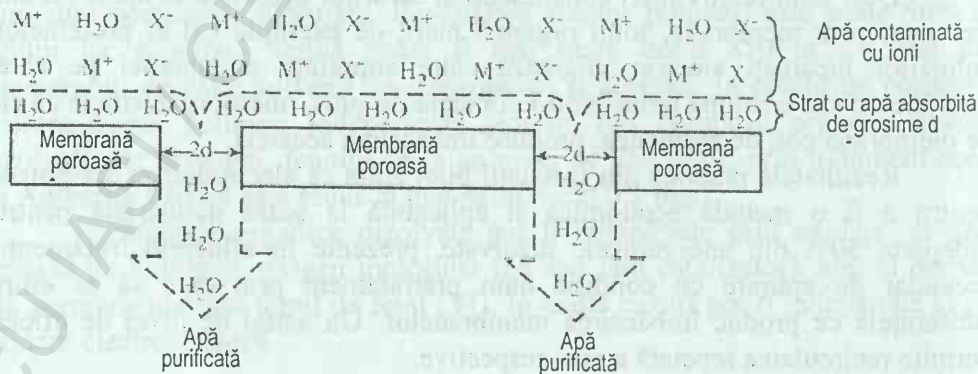


Fig. 2.51. Îndepărtarea solubilelor ionice din apă prin procedeul osmozei inverse

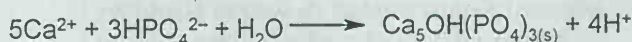
Acest proces care nu este o simplă separare prin cernere sau ultrafiltrare, depinde de absorbția preferențială a apei pe suprafața poroasă a membranei din acetat de celuloză sau din poliamidă. Apa pură din stratul absorbit este forțată sub presiune să treacă prin porii membranei. Dacă grosimea stratului adsorbit este d , diametrul porilor pentru o separare optimă trebuie să fie $2d$. Diametrul optim al porilor depinde de grosimea stratului absorbit de apă pură și poate fi de câteva ori mai mare decât diametrul moleculelor de solut și solvent.

Nanofiltrarea este un proces de filtrare prin membrană sub presiune prin care se îndepărtează nu un singur ion de sare încărcat ca în cazul procesului de osmoză inversă ci prin aplicarea sa poate fi îndepărtată efectiv duritatea. Deoarece nanofiltrarea lucrează la presiune mai scăzută decât osmoza inversă consumul de energie este mai scăzut și deci și prețul de cost mai redus. În ultimii 2-3 ani se bucură de succes ca proces pentru tratarea apei de băut.

În mod normal, o epurare avansată a apelor reziduale impune îndepărtarea fosforului pentru a reduce creșterea algelor. Algele se pot dezvolta la o concentrație de fosfor mai mică decât 0,05 mg/L. Inhibarea creșterii se produce sub 0,5 mg/L și apele reziduale orășenești conțin aproximativ 25 mg/L fosfați ca ortofosfați, polifosfați și fosfați insolubili. Așa cum s-a menționat (vezi 2.7.3.2) aceștia pot fi îndepărtați în cursul tratamentului nămolului din decantoare, din tancurile de aerare sau după tratamentul secundar de epurare.

Prin tratamentul nămolului activat (NA) este îndepărtat aproximativ 20% din fosforul din apa reziduală. Detergenții și alte surse contribuie cu cantități apreciable de fosfor în apele menajere și cantități remarcabile de fosfor rămân în efluent. Există însă și ape reziduale foarte sărace în fosfor ca cele de la rafinăriile de zahăr. Înainte de intrarea acestor ape la procesul de epurare biologică este necesară suplimentarea lor cu fosfor anorganic pentru a fi asigurată creșterea microorganismelor.

În cazul unor instalații la care în tancurile de aerare nivelul oxigenului dizolvat ca și pH-ul sunt ridicate se realizează îndepărtarea a 60-90% din fosfor, ceea ce evident conduce la creșterea de 2-3 ori a nivelului acestora în nămol. Într-un tanc obișnuit de aerare a nămolului activ nivelul CO_2 este relativ ridicat deoarece acesta se formează prin degradarea materialului organic. Un nivel ridicat de CO_2 apare la un pH relativ scăzut datorită prezenței acidului carbonic. De obicei, aerarea nu este menținută la un nivel ridicat deoarece oxigenul este transferat mult mai eficient din aer când nivelul oxigenului dizolvat în apă este relativ scăzut. Din acest motiv, viteza aerării nu poate elimina suficient din CO_2 dizolvat asigurând astfel concentrația nivelelor scăzute. Prin aceasta pH-ul este destul de scăzut pentru a menține fosfatul în soluție în principal ca ion H_2PO_4^- . În cazul apelor relativ dure aerarea este mult mai puternică, CO_2 este eliminat în afară, pH-ul crește iar reacția care are loc este:



Hidroxiapatita, care precipită, sau orice altă formă de fosfat de calciu, este încorporată în nămol. În condiții de pH acid, reacția este reversibilă iar fosfatul se reîntoarce în soluție.

Pentru precipitarea chimică a fosfatului se folosesc agenți de precipitare comuni (tabelul 2.22). Prin procesul de precipitare se îndepărtează cel puțin 90-95% din fosforul prezent la un preț de cost rezonabil.

Tabelul 2.22.

Agenți de precipitare pentru fosfații din apă și produșii lor

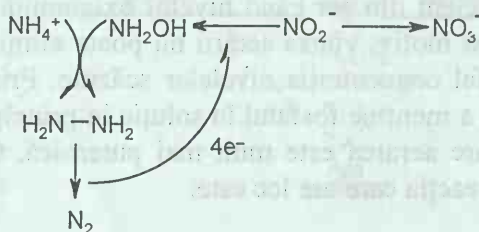
Agent de precipitare	Produs
Ca(OH)_2	$\text{Ca}_5\text{OH(PO}_4)_3$ (hidroxiapatită)
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaF}$	$\text{Ca}_5\text{F(PO}_4)_3$ (fluorapatita)
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	AlPO_4
FeCl_3	FePO_4
MgSO_4	MgNH_4PO_4

Varul are avantajul unui preț de cost mai scăzut și al unei regenerări ușoare. Totuși, eficiența cu care fosforul este îndepărtat din var nu este așa de mare cum ar fi de așteptat datorită solubilității scăzute a hidroxiapatitei. O cauză posibilă ar putea-o constitui precipitarea înceată a hidroxiapatitei, formarea de coloizi care nu se depun, precipitarea calciului ca și a CaCO_3 într-un anumit domeniu de pH și faptul că fosfatul poate fi prezent ca polifosfat care formează cu ionul de calciu complexe solubile.

Fosfatul poate fi îndepărtat din soluție și prin absorbție pe un solid, în particular oxid de aluminiu activat. Metoda asigură o eliminare a ortofosfaților de până la 99,9%.

Un alt nutrient algal care este îndepărtat în cursul tratamentului avansat al apelor reziduale este azotul. În tabelul 2.23 sunt incluse tehnicile cele mai folosite în practică pentru aceasta. În apele orășenești azotul este în general prezent ca azot organic sau amoniac.

Oxidarea anaerobă a ionului de amoniu sub acțiunea planctomicetelor, microorganisme autotrofe și a anionului nitrit este cunoscută ca procesul ANAMMOX:



Hidroxilamina funcționează ca acceptor de electroni. În etapa următoare, hidrazina este oxidată la azot.

Deamonificarea în biofilm după modelul prezentat în figura 2.52 permite ca reacțiile microbiene să se producă în două direcții, o nitrificare aerobă și o oxidare anaerobă a ionului NH_4^+ . Ambele reacții trec prin ionul nitrit ca produs de reacție al nitrificării aerobe și totodată acceptor de electroni în oxidarea anaerobă a NH_4^+ .

Produsul final al oxidării anaerobe a ionului de amoniu este azotul elementar la care se ajunge printr-o succesiune de reacții.

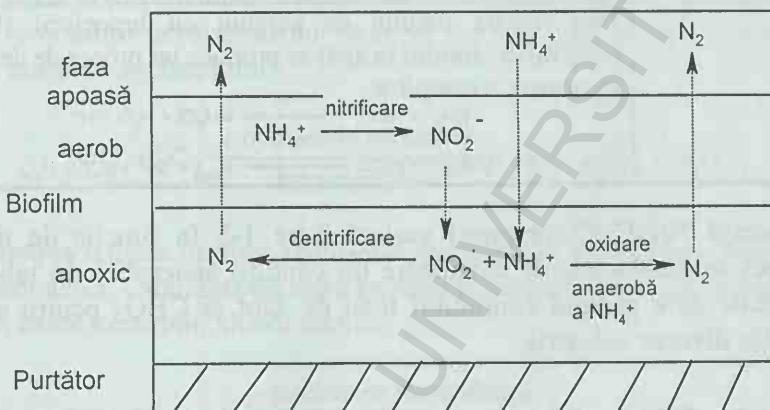


Fig. 2.52. Schema generală a deamonificării în biofilm.
unde: $\leftarrow$ reacție, $\rightarrow$ proces de difuzie

Tabelul 2.23.

Procedee folosite pentru îndepărtarea azotului din ape reziduale

Procesul	Principiu și condiții
Striparea amoniacului cu ajutorul aerului	Ionul de amoniu este produsul inițial al biodegradării azotului din apele reziduale. Este îndepărtat prin ridicarea pH-ului la 11 prin adăos de var. NH_3 gazos format este stripat din apă cu ajutorul aerului într-un turn de stripare. Marele dezavantaj al metodei îl constituie poluarea aerului.
Îndepărtarea amoniacului cu schimbători de ioni	Un zeolit natural, clinoptilolit în ionul de amoniu: $\text{Na}^+[\text{clinoptilolit}] + \text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_4^+[\text{clinoptilolit}] + \text{Na}^+$. Schimbătorul de ioni este regenerat cu săruri de sodiu sau de calciu.
Biosinteză	Producerea de biomasă într-un sistem de tratare a apelor reziduale urmată de îndepărtarea efluentului de pe nămol are ca rezultat net o pierdere de azot din sistem.

Nitrificare – denitrificare	Această abordare implică transformarea azotului amoniacal la nitrat sub acțiunea bacteriilor, în condiții aerobe: $2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Nitrosomonas}} 4\text{H}^+ + 2\text{NO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Nitrobacter}} 2\text{NO}_3^-$ urmată de producerea azotului elementar (denitrificare) $4\text{NO}_3^- + 5(\text{CH}_2\text{O}) + 4\text{H}^+ \xrightarrow[\text{denitrificare}]{\text{Bacterii de}} 2\text{N}_{2(\text{g})} + 5\text{CO}_{2(\text{g})} + 7\text{H}_2\text{O}$ În mod obișnuit, denitrificarea are loc într-o coloană anaerobă în care se adaugă metanol ca sursă de hrană pentru microorganisme (agent microbial de reducere).
Clorinare	Prin reacția ionului de amoniu cu hipoclorit (format la dizolvarea clorului în apă) se produce un proces de denitrificare ca urmare a reacțiilor: $\text{NH}_4^+ + \text{HOCl} \longrightarrow \text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ $2\text{NH}_2\text{Cl} + \text{HOCl} \longrightarrow \text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Raportul $\text{N}(\text{NH}_3)/\text{N}(\text{organic})$ variază între 1-5 în funcție de timpul de ședere a apei în conductele de canalizare (în condiții anaerobe). În tabelul 2.24 sunt prezentate date privind conținutul total de azot și CBO_5 pentru ape uzate provenind din diverse industrii.

Tabelul 2.24.

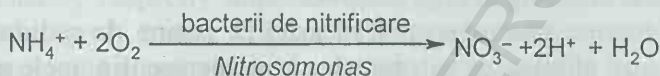
Principalele caracteristici ale unor ape uzate industriale

Ape reziduale din	CBO_5 , mg O_2/L	N_{total} , mg/L
Industria zahărului	1 200-4 600	20-70
Industria laptelui	1 000-5 000	50-180
Fabricarea alcoolului	12 000-25 000	360-1300
Fabricarea berii	600	160
Fabricarea cărnii	900	150
Industria de hârtie și celuloză	200-1 000	5-20
Industria coloranților	100-800	5-50
Industria de prelucrare a petrolului	1 800	300
Industria de producere a îngrășămintelor chimice	< 100	1 500-5 000

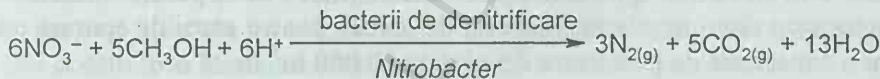
Se observă că apele uzate provenind din întreprinderile industriei alimentare conțin o cantitate mai mare de compuși cu azot; urmează industria de prelucrare a petrolului și cea de producere a îngrășămintelor minerale. Printr-un conținut mare de azot se caracterizează și apele uzate din gospodăriile sătești. Amoniacul este primul produs, format din transformarea azotului în urma tratamentului biologic al apelor reziduale. Aceasta deoarece este costisitor a aera apele uzate suficient pentru a realiza oxidarea amoniacului la nitrat sub acțiunea

bacteriilor de nitrificare. Dacă procesul de epurare cu ajutorul nămolului activ funcționează în condițiile în care azotul este menținut sub formă de amoniac, amoniacul poate fi stripat sub formă de NH_3 gazos din apă în aer. Însă, transformarea amoniacului sub formă de amoniac gazos necesită un pH substanțial mai ridicat decât pK_a al ionului NH_4^+ . În practică, pentru ridicarea pH -ului la aproximativ 11,5 se adaugă var (acesta este, de asemenea, un mijloc de îndepărtare a fosfatului). Striparea amoniacului din apă se face cu ajutorul aerului.

Nitrificarea urmată de denitrificare este fără îndoială tehnica cea mai eficientă pentru îndepărtarea azotului din apele reziduale. Prima treaptă este esențială și ea implică transformarea completă a amoniacului și azotului organic în nitrat în condiții aerobe, astfel încât să fie asigurată o aerare mai puternică decât cea normală a nămolului:



Treapta a doua implică reducerea nitratului la azot gazos. Această reacție este, de asemenea, catalizată de către bacterii și necesită sursă de carbon, un agent reducător, ca de exemplu, alcool metilic:



Procesul de denitrificare poate fi realizat fie în tanc fie într-o coloană cu cărbune. În instalații pilot s-au obținut conversii de 95% ale anionului la nitrat și de 86% ale nitratului la azot gazos.

2.12. NĂMOLUL

La epurarea apelor uzate orășenești (menajere) se formează o cantitate mare de reziduuri (nămoluri) a căror utilizare prezintă o mare problemă. Astfel de reziduuri au un miros neplăcut, se usucă greu, conțin o cantitate mare de microorganisme patogene. Aceste reziduuri se supun unei prelucrări în instalații speciale de tratare în care are loc descompunerea microbiană a mediului organic solid în condiții anaerobe. Prin aceasta se reduce masa și volumul nămolului și în cazul ideal rezultatul este formarea humusului stabilizat. Gazele rezultate prin fermentația substanțelor organice sunt combustibile și ar putea fi folosite în această calitate. În timpul acestei procesări sunt distruși și agenții patogeni. Bogat în nutrienți, nămolul conține în jur de 5% N, 3% P și 0,5% K ceea ce justifică folosirea sa la fertilizarea și condiționarea solului. Substanțele humice din sol îmbunătățesc proprietățile fizice și capacitatea de schimbare de cationi a solului.

Procesul de detoxifiere anaerobă a nămolurilor decurge în trei etape:

- hidroliza compușilor organici;
- transformarea combinațiilor organice complexe în acizi grași, alcooli, aldehide;
- fermentarea compușilor organici simpli cu formarea metanului, acidului carbonic, apei, hidrogenului, oxidului de carbon.

În condiții anaerobe se observă, de asemenea, denitrificarea biologică intensă. Prin această transformare metabolică a nitraților se formează N_2 , N_2O , NO sau NO_2^- . Substanțele organice care conțin azot se descompun cu formare de amoniac și azot gazos. Descompunerea substanțelor este însoțită de eliminarea de hidrogen sulfurat din compușii ce conțin sulf. La aceste procese participă un complex întreg de microorganisme anaerobe.

Aceste procese anaerobe se desfășoară în bazine de sedimentare folosite concomitent pentru eliminarea substanțelor în suspensie din apele uzate și pentru descompunerea anaerobă a reziduului eliminat. Alături de bazinele de epurare obișnuite (septitancuri) se folosesc și bazine de sedimentare cu două nivele (bazine Amser). Față de bazinul de epurare obișnuit bazinul cu două nivele are avantajul că asigură posibilitatea de evacuare a sedimentului prelucrat în orice moment fără a întrerupe activitatea instalațiilor de epurare. Bazinele de sedimentare cu două nivele se folosesc, de obicei, pentru stații de epurare nu prea mari cu o capacitate de prelucrare de până la 10 000 m³ în 24 ore.

Principalul parametru tehnologic care indică respectarea procesului de prelucrare a sedimentului este *pH*-ul. Acesta trebuie menținut între 7,0-7,8 (nu este mai scăzut deoarece hidrogenul sulfurat rezultat se leagă de fierul dizolvat în apa uzată; sulfura de fier formată dă sedimentului culoarea neagră). Dacă regimul tehnologic nu este respectat are loc acidularea mediului, începe să se elimine hidrogen sulfurat, se acumulează acizi volatili. O cauză a acestei fermentații acide poate fi de multe ori alimentarea cu o cantitate mare de sediment.

Putrezirea sedimentului se realizează în 60-180 zile, perioadă în care se descompun între 40-60% din substanțele organice.

O largă răspândire în instalațiile de epurare biologică a apelor uzate și de prelucrare a reziduurilor organice solide o au metanotancurile. Acestea sunt reactoare închise prevăzute cu sisteme de încălzire și agitare. Majoritatea lucrează la 30-35°C (față de 10-20°C în cazul bazinelor de sedimentare cu două nivele), mai rar și la temperaturi mai ridicate, până la 50°C. Ridicarea temperaturii mărește viteza procesului de descompunere a reziduurilor organice și în același timp îl face mai profund.

Prin epurarea unor ape diferite și prin procesări industriale diferite se produce o mare varietate chimică de nămoluri. Cel mai important este nămolul cu aluminiu produs prin hidroliza sărurilor de Al (III) folosite în tratamentul apelor, săruri care produc hidroxidul de aluminiu gelatinos:



Aceste nămoluri aluminosae care în mod normal conțin 98% apă sunt foarte greu de deshidratat.

Tot pentru îndepărtarea impurităților din apele reziduale se folosesc compuși de fier (II) și fier (III) care precipită sub formă de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ care și el este greu de deshidratat până la un conținut de 10-12 % solid.

Prin adaos la apă de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ în vederea aducerii pH-ului acestuia în domeniul 11-11,5 se produce precipitarea CaCO_3 alături de precipitarea hidroxizilor metalici și a fosfaților. Carbonatul de calciu este recuperat ușor din nămol și poate fi calcinat până la CaO care se reciclează în sistem.

Nămoluri cu hidroxizi metalici sunt produse la îndepărtarea metalelor crom, plumb, nichel și zinc din ape reziduale după ce pH-ul acestora a fost adus la valori corespunzătoare pentru precipitarea lor ca și hidroxizi sau oxizi metalici hidratați. Evacuarea, respectiv depozitarea acestor nămoluri, creează probleme datorită metalelor grele toxice conținute. Recuperarea din nămoluri a acestor metale este o problemă atractivă din punct de vedere practic și economic.

În nămolul rezultat după tratamentul apelor reziduale mai pot persista microorganisme patogene, bacterii ca *Enterobacter*, *Shigella*, virusuri ce includ enterovirusuri și cei ai hepatitei, protozoare ca *Entamoeba* și *Giardia*, helminți ca *Ascaris* și *Toxocara*. Multe dintre aceste organisme sunt pericole potențiale pentru sănătate și de aceea este riscantă expunerea lor în mediu atunci când nămolurile sunt aplicate pe sol. Din acest motiv este necesar atât conștientizarea prezenței acestora în nămolul rezultat de la epurarea apelor reziduale orășenești cât și găsirea unor mijloace pentru reducerea pericolelor create de acestea. O cale pentru aceasta este *digestia aerobă* a nămolului ceea ce înseamnă agitația aerobă a acestuia pentru o perioadă de 40-60 zile (perioada se prelungește cu cât temperatura nămolului este mai scăzută). O altă tehnică, „uscarea la aer” implică drenarea sau uscarea nămolului lichid cel puțin 3 luni în straturi de 20-25 cm înălțime în bazine sau pe paturi de nisip. *Digestia anaerobă* impune menținerea nămolului în condiții anaerobe timp de 60 zile la 20°C sau timp de 15 zile dacă temperatura depășește 35°C. În final, bucăți de nămol deshidratat se amestecă cu agenți de compactare ca rumeguș de lemn sau deșeuri orășenești și se expun acțiunii bacteriilor care produc descompunere la temperaturi peste 45°C, până la 65°C.

Temperaturile ridicate vor produce moartea bacteriilor patogene. În final pentru siguranța distrugerii organismelor patogene se adaugă var până când pH-ul nămolului ajunge la 12 sau peste.

2.13. DEZINFECȚIA APEI

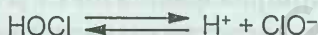
Cel mai folosit dezinfectant pentru distrugerea bacteriilor din apă este clorul. În momentul dizolvării clorului în apă are loc rapid reacția:



caracterizată de următoarea valoare a constantei de echilibru:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

Acidul hipocloros este un acid slab, $K_a = 2,7 \cdot 10^{-8}$, care disociază conform ecuației:



Cunoscând valoarea K_a se poate calcula că, concentrația Cl_2 este neglijabilă la echilibru la pH mai mare decât 3 atunci când clorul este adăugat în apă la nivel sub 1,0 g/L.

Uneori, în locul clorului gazos se folosesc diverși hipocloriți drept dezinfecțanți ai apei, care sunt mai siguri la manipulare. Cel mai folosit este hipocloritul de calciu $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (a nu se confunda cu clorura de var (CaOCl_2)).

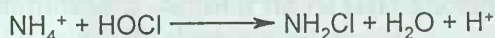
Cele două specii chimice formate prin clorinarea apei, HOCl și ClO^- sunt cunoscute drept **clorul accesibil liber**. Acesta este foarte eficient în omorârea bacteriilor. În prezență de amoniac se formează mono-, diclor- și tricloramină în ordinea:



Cloraminele sunt numite și **clorul accesibil combinat**. Condițiile de clorinare aplicate în practică asigură în mod frecvent formarea acestor combinații care, deși sunt dezinfecțanți mai slabi decât clorul liber, sunt mult mai ușor reținuți chiar și în apa care intră în sistemul de distribuție. Cloraminele chiar și în concentrații mici sunt toxice pentru pești.

La un raport molar suficient de mare $\text{Cl}:\text{N}$ în apă ce conține amoniac rămâne nereacționat în soluție ceva HOCl și ClO^- alături de cantități mici de tricloramină formată. Raportul la care se produce aceasta este numit **punctul de control**. Clorinarea peste punctul de control asigură dezinfecție. Aceasta are și avantajul că distruge multe din materiile care conferă miros și gust apei.

La un nivel moderat NH_3 -azot (aproximativ 20 mg/L), când pH -ul este între 5 și 8, clorinarea cu un raport minim 8:1 greutate între clor/ NH_3 -azot produce denitrificarea eficientă:



Această reacție este folosită pentru a îndepărta amoniacul poluant din apele reziduale. Dintre problemele ce pot apărea la clorurarea reziduurilor organice este cea de formare a cloroformului ca produs secundar prin reacția de clorurare a substanțelor humice din apă.

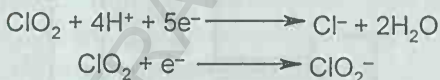
Clorul este folosit la tratamentul apei din rezervoare, la stațiile de alimentare cu apă potabilă și în ciclurile închise de recirculare a apei. Clorurarea cu clor este folosită la nivel uzinal pentru dezinfectarea efluenților de la instalațiile de epurare și pentru apa turnurilor de răcire ale uzinelor electrice, pentru controlul microorganismelor în procesarea alimentelor.

Efectul dezinsecției cu ajutorul clorului are un caracter temporar. Peste 5-7 zile nivelul bacteriilor din bazinul în care s-au evacuat apele clorurate revine la cel corespunzător apelor evacuate, fără tratare cu clor.

Evident, clorurarea apelor uzate nu este convenabilă dacă ele nu se folosesc în scurt timp după tratare, deoarece, în emisar bacteriile „de prisos” vor muri pe cale naturală. În plus, introducerea în emisar a compușilor clorurați crește toxicitatea pentru ecosistemul acvatic.

2.13.1. Dioxidul de clor

Dioxidul de clor, ClO_2 , este un dezinfectant eficient de un interes deosebit deoarece în absența clorului ca impuritate acest dezinfectant aplicat la tratarea apei nu produce trihalometani. În apele reziduale acide sau neutre cele două moduri în care ClO_2 acționează ca un oxidant sunt următoarele:



În condițiile de pH neutru, dioxidul de clor rămâne în apă, în cea mai mare parte ca și ClO_2 molecular până în momentul în care ajunge în contact cu un agent reducător cu care reacționează. Dioxidul de clor este un gaz care reacționează violent cu materia organică și chiar exploziv când este expus la lumină. Din această cauză, ClO_2 nu este înmagazinat în butelii ci este generat *in situ* prin reacția cloritului de sodiu cu clor gazos:



Produsul conține un procent mare de clor nereacționat și pentru a preveni reacțiile secundare nedorite trebuie purificat.

Ca dezinfectant al apei, dioxidul de clor nu clorurează sau oxidează amoniacul sau alți compuși ce conțin azot. Există date în literatură după care produșii săi secundari de degradare ClO_2^- și ClO_3^- ar putea avea efecte asupra sănătății.

2.13.2. Ozonul și alți oxidanți

Ozonul este folosit uneori ca dezinfectant în locul clorului în special în Europa. În procesul de ozonizare are loc concomitent oxidarea impurităților, decolorarea, dezodorizarea, dezinfecția apei uzate și saturarea ei cu oxigen. O particularitate a metodei este aceea că de obicei, în apă nu se introduc reactivi chimici. În figura 2.53 este prezentată schema de principiu a unui sistem de tratare a apei cu ozon. Fundamentală este descărcarea aerului, care în prealabil a fost filtrat, răcit, uscat și adus sub presiune, la aproximativ 20 000V. Ozonul format este pompat într-o cameră de contact în care apa ajunge în contact cu ozonul pentru 10-15 minute. Ozonul este mult mai distructiv față de viruși decât clorul. Din păcate, solubilitatea ozonului în apă este relativ scăzută, ceea ce limitează puterea sa dezinfectantă și paralel 20-30% din ozonul introdus se pierde ajungând în atmosferă și determinând poluarea considerabilă a acesteia. Lipsa posibilității de formare a compușilor organoclorurați toxici mărește interesul pentru procedeul de ozonizare a apei.

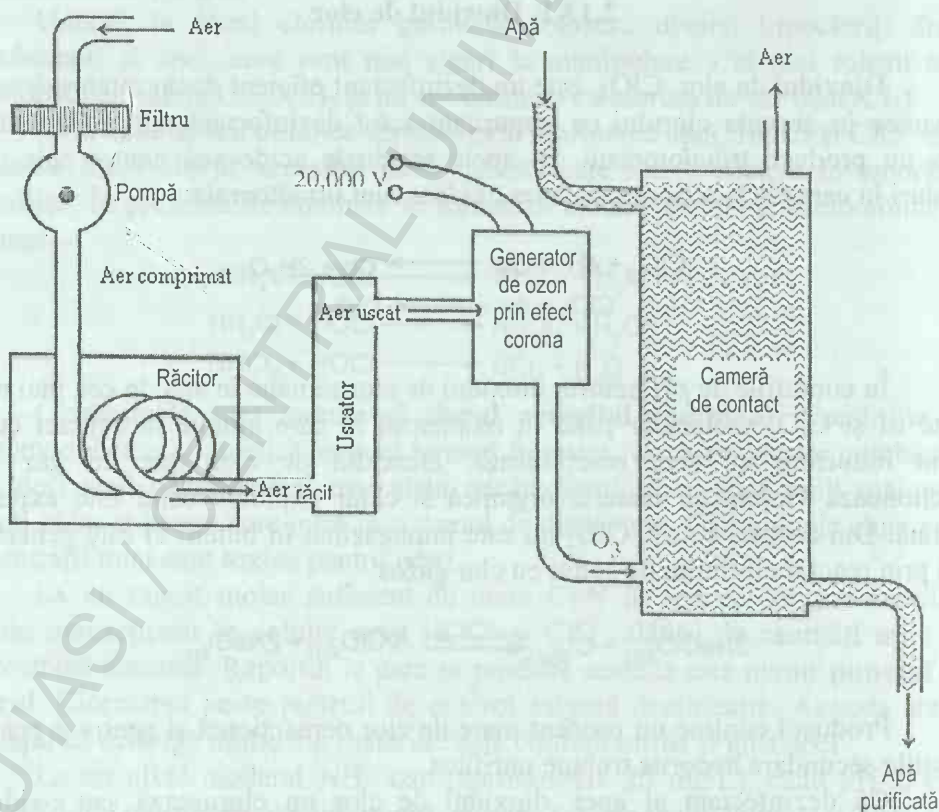


Fig. 2.53. Schema de principiu a unei instalații de ozonizare a apei

Ozonul oxidează contaminanții apei direct, prin reacția O_3 sau indirect, prin generare de radical hidroxil $HO\cdot$, care este, de asemenea, un oxidant puternic, reactiv. Un considerent major în acest procedeu îl constituie viteza cu care ozonul se descompune spontan în apă conform reacției generale:



Tocmai din cauza reacției de descompunere a ozonului în apă, pentru a asigura menținerea puterii de dezinfectare și la nivelul apei distribuite în sistem, în proces trebuie adăugat și ceva clor.

Un alt agent oxidant puternic este fierul (VI) sub formă de ion ferat, FeO_4^{2-} , ion care are și proprietăți dezinfectante. El mai are și avantajul că îndepărtează metalele grele, virusurile și fosfații. În viitor s-ar putea ca aplicațiile sale ca dezinfectant să fie limitate.

Percarbonatul de sodiu solid se obține prin amestecarea peroxidului de hidrogen cu carbonat de sodiu împreună cu $MgSO_4$ și Na_2SiO_3 stabilizator. Solidul stabil obținut are aproximativ formula empirică de $Na_2CO_3 \cdot 1,5H_2O_2$ în care H_2O_2 poate fi stabilizată prin legături de hidrogen la ionul CO_3^{2-} . În apă acest material eliberează oxigen și acționează ca un agent de albire auxiliar prezent în formulările de detergent și probabil și ca bactericid.

2.14. EPURAREA FOTOCHIMICĂ ȘI RADIOCHIMICĂ A APEI

În practică se folosesc radiații UV pentru epurarea, dezinfecția și decolorarea apelor uzate. Lumina ultravioletă distruge efectiv xantogenații, crezologii, produsele petroliere, ciclohexanolii, hexacianoferatii și alți compuși reziduali. Radiațiile UV s-au dovedit deosebit de eficiente la epurarea apelor uzate în prezența ionilor de fier, la pH 2-4 când fotoliza $[FeOH]^{2+}$ servește ca sursă de radicali $HO\cdot$.

La acțiunea razelor UV asupra apelor mixte orășenești-industriale policomponente au loc o multitudine de transformări fotochimice cu formare de radicali liberi și de particule reactive. Formarea radicalilor liberi decurge prin mai multe mecanisme:

- desfacerea omogenă a legăturii (dacă randamentul cuantic al acțiunii radiației UV respectiv solare depășește valoarea 0,1) poate fi exemplificată prin ruperea legăturii carbon-halogen din compușii halogenați, ruperea legăturii în compușii nitrozo, peroxidici;

epurare a apei uzate și de a intensifica procesul. Randamentul instalațiilor de epurare crește cu 20-30% fără cheltuieli esențiale.

Pentru sterilizarea apelor uzate care au suferit epurarea biologică se folosesc, în afară de radiațiile ultraviolete, radiațiile ionizante ca sursă de radicali HO și O_2^- . Apele uzate, epurate biologic și biochimic posedă un complex de proprietăți care le fac utile pentru folosirea în sistemele de răcire cu apă. Drept sursă de radiație se folosesc izotopii ^{60}Co , ^{137}Cs și acceleratorii de electroni.

Aplicarea metodei radiochimice pentru epurarea apelor uzate este eficientă la oxidarea unor impurități ca cianuri, fenoli, detergenți, la concentrații ale substanțelor poluante de ordinul $10^{-3} - 10^{-2} M$.

Epurarea radiochimică ca și epurarea prin iradiere UV se combină cu succes cu epurarea biologică ulterioară a apelor uzate.

La nivelul anilor 2000, cantitatea de apă uzată deversată în Europa Centrală și de Vest pe zi și pe locuitor variază între 100-250 L fiind reprezentată de apa reziduală menajeră, de ape reziduale industriale și cele ale unor întreprinderi mici, de apele „străine” (tabelul 2.25).

Tabelul 2.25.

Ape reziduale comunale în centrul și vestul Europei

Proveniența	Cantitatea L/zi/Mlocuitor	Procente (%)
Ape „străine” (a)	186	40
Ape reziduale menajere	160	34
Ape industriale și din întreprinderi mici	118	26

(a) apa din sol, apa râurilor, apa de ploaie

FUNDAMENTE DE CHIMIE A SOLULUI

Partea din pământul solid care ne este nouă accesibilă reprezintă doar o foarte mică parte și anume 1% din masa sa. Geologii definesc *scoarța pământului* ca regiunea de aproximativ 30-50 km aflată deasupra zonei interioare a pământului numită manta (fig. 3.1). În scoarța pământului se găsesc trei tipuri importante de roci:

- *roci vulcanice*, formate din solidificarea substanțelor topite provenite din straturile interioare ale pământului;
- *roci de sedimentare* formate prin deplasarea materialelor din oceane și râuri, din dezintegrarea rocilor vulcanice;
- *roci metamorfice* formate prin acțiunea căldurii și presiunii asupra rocilor existente.

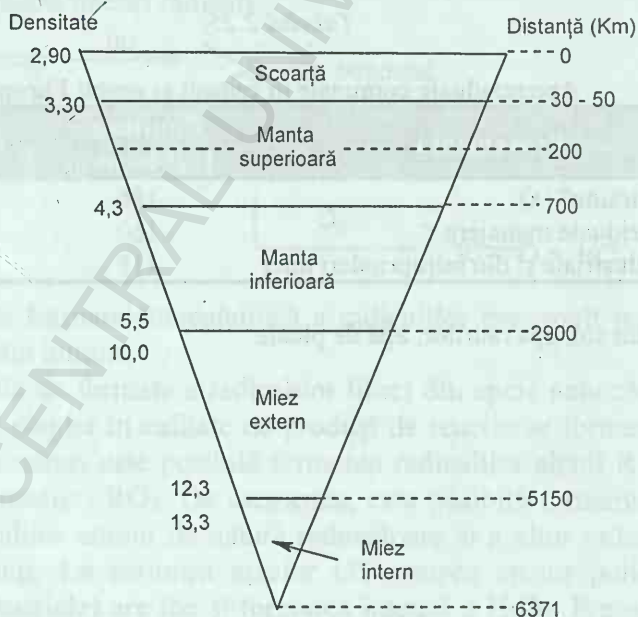


Fig. 3.1. Secțiune schematică prin pământ

Cel mai mare procent de masă din compoziția scoarței pământului revine oxigenului 46,60%, urmat de siliciu 27,72%, aluminiu 8,13%, fier 5,00%; metalele alcaline și alcalino-pământoase reprezintă împreună 11,14%. În condiții standard, elementele se găsesc în scoarța pământului fie în stare nativă, fie în combinație cu atomii altor elemente constituind mineralele. Un *mineral* este o

substanță anorganică naturală care are o compoziție și o structură cristalină caracteristică.

Mai multe minerale formează un *minereu*. Într-un minereu pot exista unul sau mai multe minerale utile precum și minerale fără importanță industrială care formează sterilul sau ganga. După compoziția chimică mineralele se grupează în mai multe clase (tabelul 3.1). O rocă (*rock*) este o masă solidă de mineral pur sau un agregat din două sau mai multe minerale.

Tabelul 3.1.

Clasificarea minereurilor după compoziția chimică

Clasa de minereuri	Exemple și numele mineralului
Native	Cărbunii naturali, diamantul, sulful, aurul, cuprul, argintul, platina, aliaje Ir-Os, platină-paladiferă
Sulfuri, sulfosăruri și compuși similari	PbS-galena, ZnS-blenda, HgS-cinabru, CuS-covelina, Sb ₂ S ₃ -stibina, Bi ₂ S ₃ -bismutina, MoS ₂ -molibdenita, FeS ₂ -pirita, CuFeS ₂ -calcopirita, CoAsS-cobaltina
Halogenuri	CaF ₂ -fluorita, Na ₃ AlF ₆ -criolita, NaCl-sarea gemă, KCl-silvină, MgCl ₂ ·6H ₂ O-carnalită
Oxizi, hidroxizi	α-Al ₂ O ₃ -corindon, α-Fe ₂ O ₃ -hematită, Fe ₃ O ₄ -magnetita, MnO ₂ -piroluzită, TiO ₂ -rutil, SnO ₂ -casiterită, AlO(OH)-bauxită, [Al(OH) ₃] _n -hidrargilita, SiO ₂ -silicea
Carbonați	CaCO ₃ -calcita, MgCO ₃ -magnezita, CaMg(CO ₃) ₂ -dolomita, FeCO ₃ -siderita, MnCO ₃ -rodocrozitul, Cu ₂ CO ₃ (OH) ₂ -malachitul, Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂ -azuritul
Sulfați	BaSO ₄ -baritina, SrSO ₄ -celestina, CaSO ₄ -anhidritul, CaSO ₄ ·2H ₂ O-gipsul, Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O-mirabilitul, MgSO ₄ ·7H ₂ O-epsomitul
Silicați	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈ -berilul, Al ₂ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄ -caolinitul, Al ₂ (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ -montmorilonit, LiAl(SiO ₃) ₂ -spodumen
Fosfați	Ca ₅ (PO ₄) ₃ F-fluorapatita, Ca ₅ [(OH)(PO ₄) ₃] hidroxilapatita, (Ca, La...)PO ₄ -monazita

Forma în care mineralele sunt prezente în scoarța pământului depinde de ușurința cu care se oxidează și de solubilitatea compușilor lor. Metalele cu reactivitate foarte scăzută ca aurul, argintul și platina se găsesc în natură în stare

elementară. Chiar dacă la începutul erelor geologice aceste metale au fost prezente sub formă de compuși, aceștia erau instabili și în timp s-au descompus.

Metalele ceva mai reactive sunt prezente sub formă de sulfuri (sulfura de cupru, de plumb, de zinc) care, din cauza solubilității lor foarte scăzute au rezistat atât oxidării cât și reacției lor cu apa.

Metalele cu reactivitate mai mare au fost transformate în oxizi, ca de exemplu dioxidul de mangan, oxidul de aluminiu, dioxidul de titan și menținute în această formă.

Metalele cu reactivitate mare, din grupa II principală, au format săruri. Calciul și magneziul se găsesc sub formă de carbonați, sulfati și silicați. Aluminiul care are aproximativ aceeași reactivitate ca și magneziul se prezintă în principal sub formă de aluminosilicați, oxizi greu solubili sau sub formă de fluorură complexă.

Metalele alcaline, cele mai reactive, sodiul și potasiul se găsesc în natură fie ca săruri solubile în apa mărilor, oceanelor și în apele curgătoare, fie în aluminosilicați foarte greu solubili și nereactivi ca *albitul*, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ și *ortoclasul*, KAlSi_3O_8 răspândiți în toate părțile lumii.

Nemetalele se găsesc răspândite în aerul atmosferic fie ca atare, necombinate (oxigenul, azotul, gazele rare), fie combinate, ca vaporii de apă (hidrogenul și oxigenul), ca hidrocarburi (hidrogenul, carbonul), ca dioxid de carbon, ca oxizi de azot proveniți din gazele naturale și vulcanice. În scoarța pământului sulfurul și carbonul se găsesc în stare nativă dar și sub formă de combinații – minereuri, respectiv ca substanțe organice.

Suprafața totală a fondului de pământ din lume este de $148 \cdot 10^6 \text{ km}^2$. Din aceasta, $17,2 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ este calota glaciară, $86 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ este așa numitul pământ productiv reprezentat de terenurile agricole iar $45 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ respectiv $41 \cdot 10^6 \text{ km}^2$ este ocupat de păduri și tufișuri.

Solul reprezintă un *nod de comunicare* între atmosferă, hidrosferă, litosferă și organismele vii și joacă un rol foarte important în procesele schimbului de substanțe și de energie între componentele biosferei. „Respirația solului schimbă esențial compoziția stratului atmosferic de la suprafața terestră. Umezeala din sol, formată în urma precipitațiilor atmosferice stabilește pe parcurs compoziția chimică a apelor subterane, a râurilor, lacurilor și într-o oarecare măsură, a apelor marine”.

Unul dintre cele mai mari impacte pe care umanitatea, respectiv activitățile antropogene ale omului le au asupra geosferei este așa numitul proces de *deșertificare* care se manifestă prin micșorarea pânzelor de apă freatică, salinizarea solului de la suprafață, salinizarea apelor, reducerea suprafețelor de apă, eroziunea nenaturală a solului, scăderea vegetației native.

În general, pierderile de pământ în lumea întreagă sunt uriașe. Suprafața totală de pământuri distruse și degradate de la începuturile omenirii a ajuns astăzi la 20 milioane km^2 ceea ce depășește cu mult suprafața totală arabilă a pământului folosit în prezent. Nevoia de hrană, de dezvoltare a comunităților urbane, a instalațiilor industriale, apariția de ramuri industriale noi, nevoia de materii prime

din subsol conduce la tăierea pădurilor (cu o viteză de 20 ari/minut), la pustiirea solurilor pe suprafețe enorme, la poluarea unor suprafețe tot mai mari ca o consecință a activității umane, efectuată fără protecția acestui factor de mediu.

3.1. NATURA SOLIDELOR DIN GEOSFERĂ

Geosfera sau pământul solid este acea parte a Pământului pe care trăiesc oamenii și din care ei își procură cea mai mare parte a hranei, minereurilor și combustibilului. Pământul este format din două straturi ce includ partea solidă interioară, „inima” bogată în fier și aflată în stare topită, și deasupra sa o manta, crusta.

Cele peste 2000 de minerale cunoscute au fiecare două caracteristici proprii. Acestea sunt:

- compoziția chimică definită exprimată prin formula chimică a mineralului;
- structura cristalină specifică care se referă la modul în care fiecare dintre atomi sunt așezați unul față de celălalt.

Pentru ca două minerale să fie identice trebuie ca ambele caracteristici să fie aceleași, una nefiind suficientă.

Clasificarea mineralelor are la bază proprietăți fizice ca: forma cristalului, culoarea, luciul, duritatea (scara de duritate variază de la 1 pentru talc până la 10 pentru diamant), modul de clivare, greutatea specifică.

Crusta pământului conține în cantități semnificative 25 de minerale care în majoritate sunt silicați — *cuarț*, SiO_2 sau *ortoclas*, KAlSi_3O_8 (oxigenul și siliciul reprezintă 49,5%, respectiv 25,7% din masa crustei pământului). În ordinea descrescătoare a abundenței urmează aluminiu (7,4%), fier (4,7%), calciu (3,6%), sodiu (2,8%), potasiu (2,6%), magneziu (2,1%) și altele (1,6%).

Mineralele secundare s-au format prin alterarea materialului (substanței) mineralului părinte. Argilele sunt silicați minerali conținând aluminiu și constituie cea mai importantă clasă de minerale secundare.

O grupă aparte o reprezintă produsele („evaporiti”) rezultate după evaporarea apei în condiții aride din soluțiile sărurilor solubile. Un exemplu îl constituie obținerea clorurii de sodiu după evaporarea apei de mare. Alți produși minerali formați în același mod sunt silvita (KCl), ternardita (Na_2SO_4) și anhidrita (CaSO_4). Mulți din acești compuși sunt hidrați sau săruri duble (gips, sulfat de calciu, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, camalit, $\text{KMgCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, glaserit, $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$). Din aceeași grupă fac parte depozitele de nitrați care se formează în regiunile călduroase și foarte uscate din Chile (salpetrul de Chile, NaNO_3). În aceste depozite se găsesc și urme de CaCrO_4 și $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$.

O parte din substanțele minerale sunt gazoase la temperatura magmatică a vulcanilor și sunt imobilizate de gazele vulcanice. Aceste substanțe condensează

în apropiere de gura craterelor vulcanice și se numesc „sublimate”. Cel mai cunoscut „sublimat” este sulful. Unii oxizi, în particular cei de fier și siliciu, sunt depozitați ca și sublimați. Unii „sublimați” pot fi săruri de tip cloruri sau sulfati, iar cationii sunt reprezentați de ioni monovalenți ca NH_4^+ , Na^+ , K^+ , divalenți Ca^{2+} , Mg^{2+} , trivalenți Al^{3+} . Fluorurile și clorurile din grupa sublimaților pot fi surse de hidracizi gazoși (HF , HCl) ce se formează prin reacție cu apa la temperaturi ridicate.

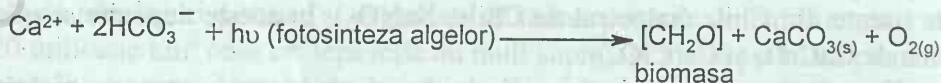
Dintre *rocile vulcanice*, rezultate prin răcirea și solidificarea magmei cele mai reprezentative sunt granitul, bazaltul, cuarțul (SiO_2), feldspatul ($[\text{Ca}, \text{Na}, \text{K}]\text{AlSi}_3\text{O}_8$), olivina ($[\text{Mg}, \text{Fe}]_2\text{SiO}_4$) și magnetita (Fe_3O_4). Rocile vulcanice se formează în condiții cu deficit de apă, în condiții chimice reducătoare la temperaturi și presiuni ridicate. Expuse umezelii, condițiilor oxidante, temperaturilor și presiunilor scăzute, rocile vulcanice nu se află în echilibru chimic cu mediul și vor suferi procese de dezintegrare (*weathering*). Procesul de dezintegrare este relativ lent, deoarece adeseori rocile vulcanice sunt tari, neporoase și cu reactivitate scăzută. Prin dezintegrare sub acțiunea vântului, apei, glaciațiunilor, sunt smulse particule din aceste roci și apoi depuse ca sedimente sau soluri. Procesul se numește litificare iar noile sedimente formate se numesc *roci de sedimentare*. Acestea sunt poroase, moi și reactive chimic. Căldura și presiunea transformă rocile sedimentare în *roci metamorfice*.

Rocile de sedimentare pot fi:

- *roci detritale* ce constau din particule solide rezultate din rocile vulcanice ca o consecință a erodării;
- *roci chimice sedimentare* formate prin precipitarea sau coagularea produșilor de dezintegrare solubili sau coloidali;
- *roci de sedimentare organice* care conțin resturi de plante sau animale.

Cele mai importante roci de sedimentare sunt:

- nisipul compus din particule de mărimi corespunzătoare acestuia provenite din minerale cum ar fi cuarțul;
- conglomerate formate din particule relativ mari de dimensiuni variabile;
- argile șistoase formate din particule foarte fine de aluviuni sau argile;
- limestone sau dolomită produsă prin precipitarea chimică sau biochimică a carbonatului de calciu:



— silice constând din SiO_2 microcristalin.

Interschimbările și conversiunile între rocile vulcanice, de sedimentare și metamorfice reprezintă ciclul rocilor (fig. 3.2). O rocă, oricare din cele trei tipuri, poate fi transformată într-o altă rocă din cele trei tipuri ale ciclului.

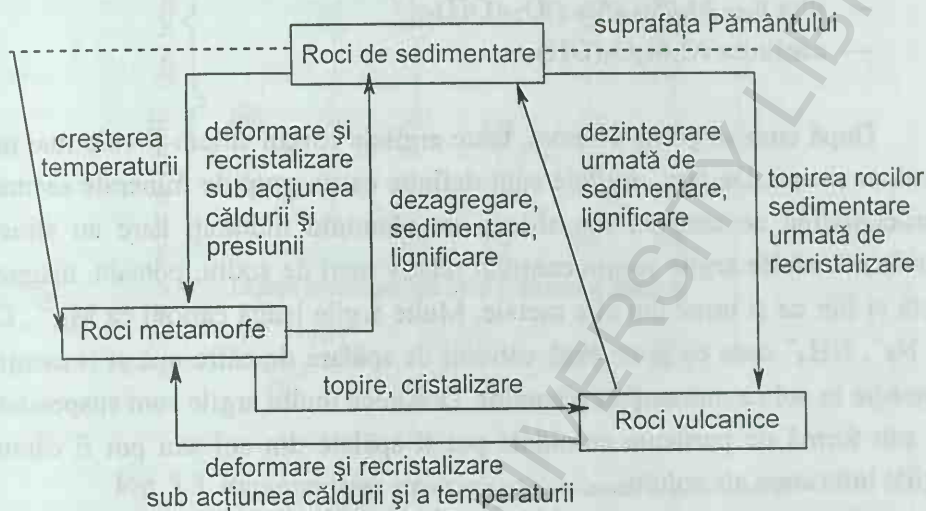
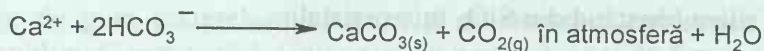


Fig. 3.2. Ciclul rocilor

Procesul de dezintegrare (primară, intermediară sau avansată) a rocilor se produce sub acțiunea timpului, temperaturii, acțiunii mixte a apei și a aerului, dioxidului de carbon sau, în stadiu avansat al procesului, sub acțiunea apei proaspete, pH-ului scăzut, în prezența condițiilor oxidante, a hidroxipolimerilor de aluminiu. În acest ultim stadiu este dispersată și silicea.

Rocile de sedimentare sunt generatoare a largi suprafețe de pământ ca și a sedimentelor din lacuri și cursuri de apă. Proprietățile acestor mase de materie depind foarte mult de origini și de transport. Apa este principalul vehicul pentru transportul sedimentelor deși și vântul are o contribuție semnificativă. Sute de milioane de tone de sediment sunt purtate de râurile mari în fiecare an. Dintre sedimentele ce pot fi cărate de apele curgătoare amintim aluviuni provenite din mineralele de sedimentare aflate în soluție sau suspensie, încărcături aluvionare provenite din dragarea canalelor fluviale. Un exemplu de astfel de încărcătură îl constituie transportul carbonatului de calciu sub formă de bicarbonat solubil. Apa cu un conținut mare de dioxid de carbon dizolvat (de obicei, prezent ca rezultat al respirației microorganismelor din apă) în contact cu carbonatul de calciu formează ioni Ca^{2+} și HCO_3^- . Apa curgătoare ce conține calciu sub această formă de *densitate temporară* poate deveni mult mai bazică prin pierderea dioxidului de carbon în atmosferă, prin consumarea sa datorită creșterii algelor sau în formarea depozitelor de calciu insolubil:

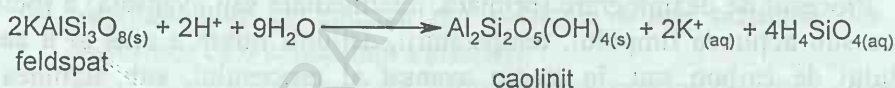


În clasa argilelor sunt cuprinse următoarele trei grupe majore:

- montmorillonita $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$;
- illita $\text{K}_{0-2}\text{Al}_4(\text{Si}_{8-6}\text{Al}_{0-2})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$;
- caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

După cum se poate observa, toate argilele conțin siliciu și cele mai multe aluminiu și apă. De fapt, argilele sunt definite ca un grup de minerale secundare microcristaline ce constau din silicați de aluminiu hidratați care au structură stratificată. Multe argile conțin cantități relativ mari de sodiu, potasiu, magneziu, calciu și fier ca și urme din alte metale. Multe argile leagă cationi ca Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ ceea ce protejează cationii de spălare de către apă și îi mențin la dispoziție în sol ca nutrienți ai plantelor. Deoarece multe argile sunt suspendate în apă sub formă de particule coloidale pot fi spălate din sol sau pot fi cărate în spațiile inferioare ale solului.

Un exemplu de formare a unei argile, îl constituie formarea caolinitului din mineralul părinte de feldspat:



Structura stratificată a argilelor constă din straturi de oxid de siliciu ce alternează cu straturi de oxid de aluminiu. Stratul de oxid de siliciu este format din tetraedre în care fiecare atom de siliciu este înconjurat de patru atomi de oxigen. Din cei patru atomi de oxigen ai unui tetraedru, trei sunt legați cu alți atomi de siliciu care sunt componenți ai altor tetraedre. Această stratificare este numită *stratificare tetraedrică*. Oxidul de aluminiu este structurat sub formă de *stratificare octaedrică* numită astfel deoarece fiecare atom de aluminiu este înconjurat de șase atomi de oxigen într-o configurație octaedrică.

Din punct de vedere structural argilele pot fi clasificate ca **argile bistrat** în care atomi de oxigen sunt intercalați între două tetraedre stratificate și un octaedru stratificat adiacent (fig. 3.3). Există și **argile tristrat** în care un octaedru stratificat leagă atomi de oxigen cu octaedre stratificate din altă parte.

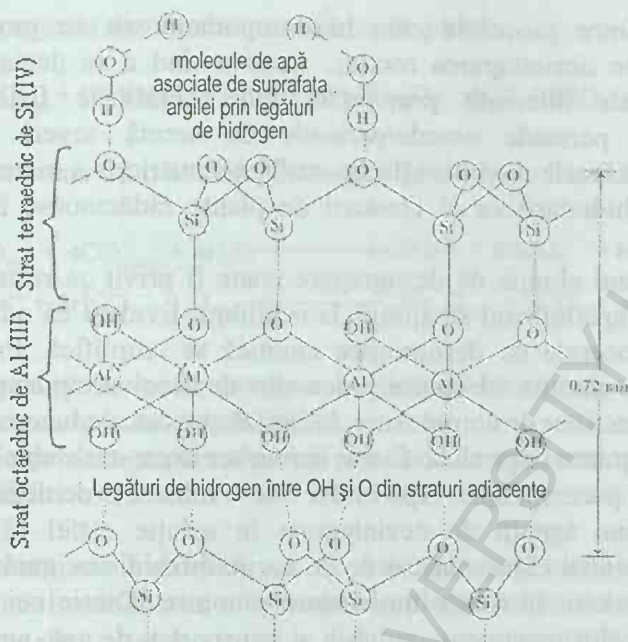


Fig. 3.3. Reprezentarea structurii caolinitului, argilă bistrat

Unele argile, în special cele montmorillonitice pot absorbi cantități mari de apă între straturi, proces însoțit de umflarea argilei.

Argilele stau la baza schimbărilor de ioni și a aplicațiilor din tehnică ale acestora. Rocile argiloase pot dobândi o sarcină netă negativă prin înlocuirea ionilor de Si (IV) și Al (III) cu ioni metalici de dimensiuni similare dar cu sarcină mai mică. Compensarea pentru sarcina negativă trebuie făcută prin asociere cu cationi la suprafața stratului de schimbător. Deoarece acești cationi nu necesită centre specifice în rețeaua cristalină a argilei, ei pot fi relativ diverși ca Na^+ , K^+ , NH_4^+ . La rândul lor, acești „cationi schimbabili” pot fi schimbați de către alți cationi prezenți în apă. Cantitatea de cationi schimbabili se exprimă ca miliechivalenți (de cationi monovalenți) per 100 argilă uscată și este numită **capacitatea de schimb cationic (CEC)** a argilei. Această capacitate este o caracteristică foarte importantă a coloizilor și sedimentelor care au capacitate de schimbători de ioni.

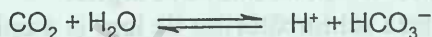
3.2. NOȚIUNI DE GEOCHIMIE

Geochimia studiază speciile chimice, reacțiile și procesele din litosferă și interacțiunile acestora cu atmosfera și hidrosfera. Ramura geochimiei care explorează interacțiunile complexe dintre sistemele roci/apă/aer/viață, interacțiuni ce determină caracteristicile chimice ale suprafeței mediului, este geochimia mediului.

Unul dintre procesele cele mai importante ce se produc în mediul înconjurător este dezintegrarea rocilor. Acestea tind a se dezintegra mult mai rapid dacă apar diferențe pronunțate între condițiile fizice – alternare îngheț/dezghet, perioade umede/perioade de secetă severă. Procesul este influențat și de aspecte mecanice de tip umflare/constricție a minereurilor datorită hidratării și dehidratării ca și creșterii de plante rădăcinoase între crăpăturile rocilor.

Fenomenul chimic de dezagregare poate fi privit ca rezultat al tendinței sistemelor rocă/apă/mineral să ajungă la echilibru. Evident că odată cu creșterea temperaturii procesele de dezagregare chimică se amplifică. Procesele decurg prin mecanisme chimice obișnuite proceselor de dizolvare/precipitare, reacțiilor acido-bazice, reacțiilor de complexare, hidroliză și oxido-reducere.

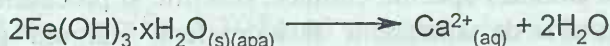
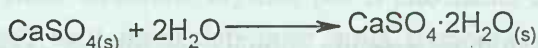
Dezintegrarea se produce foarte lent în aer uscat dar crește ca magnitudine de câteva ori în prezența apei. Apa însăși este o substanță de dezintegrare chimic activă și menține agenții de dezintegrare în soluție astfel că aceștia pot fi transportați la centrii chimic activi de pe rocile minerale asigurând contactul cu suprafața mineralelor la nivele moleculare și ionice. Dintre cei mai importanți agenți de tipul celor menționați, solubili și transportați de apă, amintim CO_2 , O_2 , acizi organici (inclusiv acizii humic și fulvic), acizii sulfurici (SO_2 (aq), H_2SO_4) și acizii nitrici (HNO_3 , HNO_2). Apa asigură protonii H^+ necesari formării gazelor acide ce acționează ca acizi:



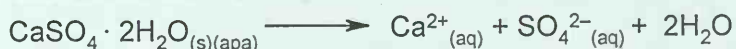
Prin esența sa, apa de ploaie este liberă de minerale dizolvate. În mod obișnuit este puțin acidă datorită dioxidului de carbon dizolvat și mult mai acidă în cazul prezenței constituenților ploilor acide. Ca rezultat al acidității sale slabe și al pierderii alcalinității și sărurilor solubile de calciu, apa de ploaie este „chimic agresivă” față de unele materii minerale care sunt scindate prin procese de dezagregare chimică. Din cauza acestui proces, apa râurilor are o concentrație mai ridicată de solide dizolvate față de apa de ploaie.

Procesele implicate în dezagregarea chimică a rocilor fac parte din unul din tipurile de reacții prezentate mai jos:

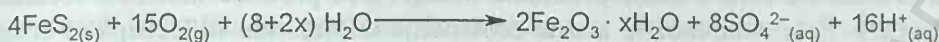
- **Hidratare/dehidratare** ca de exemplu:



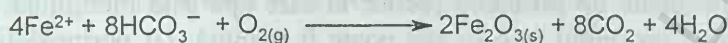
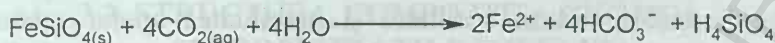
- **Dizolvare**, ca de exemplu:



• **Oxidare**, ca la dizolvarea minereului de pirită:



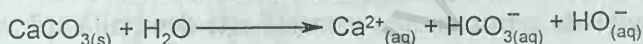
sau la dizolvarea minereului de fier (II) urmată de oxidarea fier (II) la fier (III):



Ultima reacție se poate produce la distanță de prima, inclusiv datorită transportării fierului de la locația sa inițială.

Procesele de dezagregare chimică prin oxidare sunt caracteristice fierului, manganului, sulfului.

• **Dizolvare cu hidroliză**, ca de exemplu cea care se produce prin hidroliza carbonatului de calciu, este însoțită implicit de dizolvarea sa:

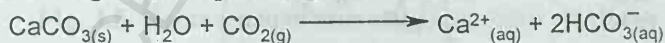


Hidroliza reprezintă principala cale prin care sunt dezagregați silicații:

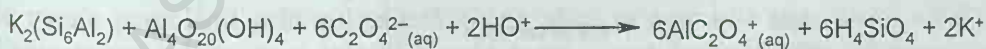


Prin dezagregarea silicaților se formează o specie solubilă a siliciului H_4SiO_4 și un reziduu de mineral ce conține siliciu.

• **Hidroliza acidă** însoțește dizolvarea unor cantități semnificative de CaCO_3 și $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ în apele bogate în CO_2 :



• **Complexare**, exemplificată prin reacția anionului oxalat cu aluminiul din muscovit:



În afara factorilor fizici și chimici implicați în dezagregarea minereurilor, și organismele pot juca un rol important în procesul de dezagregare al rocilor și de formare a solului. Cavitățile din vârful formațiunilor minerale ca și golurile de pe unele suprafețe acumulează apă, reziduuri minerale și organice. Aceste cavități pot servi ca locații pentru ecosisteme miniaturale în care se găsesc la început doar cianobacterii apoi alge verzi, fungi, bacterii și insecte. Acizii organici eliberați de către organisme și materiile humice produse prin degradarea materiei organice în

cavități, tind să dizolve roca și să mărească cavitățile. Eventual sunt dizlocate și mici cristale de rocă a căror eventuală dezagregare produce minerale secundare ca argilele. Este posibil ca în aceste ecosisteme miniaturale să înceapă să crească plante și să se dezvolte soluri embrionare.

Apa subterană, apa de adâncime este ea însăși o rezervă importantă care joacă un rol crucial în procesele biochimice cum ar fi, de exemplu, formarea mineralelor secundare. Natura, calitatea și mobilitatea apelor subterane sunt puternic dependente de formarea rocilor în care apa este menținută. Porozitatea rocii determină procentul în care apa poate fi reținută, iar permeabilitatea indică cât de ușor poate curge apa printre roci.

Cele mai multe ape de adâncime sunt ape meteorice provenite din ploi sau din zăpezi. Dacă apa precipitațiilor nu este pierdută prin evaporare, transpirație, respectiv antrenată de curenții de scurgere, ea se poate infiltra în pământ. Cantitățile inițiale de apă din precipitații infiltrate în sol sunt reținute foarte strâns ca un filtru pe suprafața și în microporii particulelor de sol formând zona de sol umed. La nivele intermediare, particulele de sol sunt acoperite cu filme de apă, dar aerul încă este prezent în golurile mari în sol. Aceste zone sunt numite zone nesaturate sau zone de aerare iar apa prezentă este denumită apă vadoasă (*vadose water*). La adâncimi joase, în prezența unor cantități adecvate de apă, toate golurile sunt umplute și se produce o zonă de saturare. Nivelul de deasupra acestei zone este placa de apă. Din cauza tensiunii sale superficiale, uneori apa este trasă cumva deasupra plăcii de apă, prin pasaje în sol de dimensiuni capilare numite „bordură” capilară (fig. 3.4).

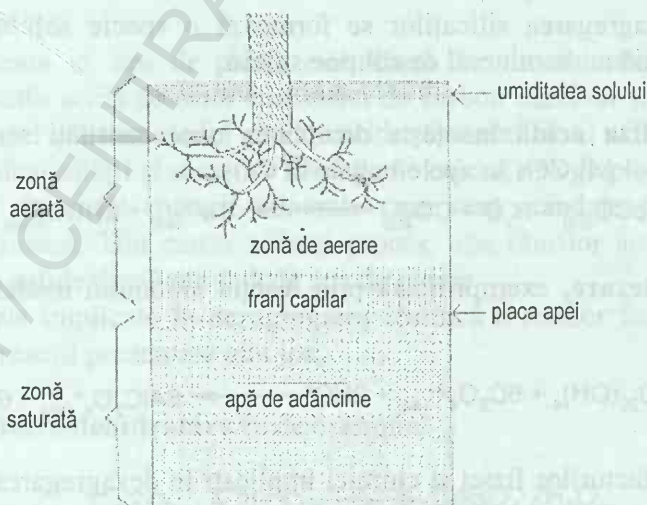


Fig. 3.4. Câteva din particularitățile majore ale distribuției apei de adâncime

Placa de apă este crucială pentru a se explica și prevede revărsarea și sursele, ca și nivelul curenților și al lacurilor. De asemenea, este un factor determinant important al gradului de extindere al transportului de către apă a poluanților și substanțelor chimice periculoase.

3.3. STRUCTURA, COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE SOLULUI

Solul reprezintă formațiunea naturală cea mai recentă de la suprafața litosferei. Este alcătuit dintr-o succesiune de straturi, numite **orizonturi** (fig. 3.5) care s-au format și se formează permanent prin transformarea rocilor ca urmare a unor procese chimice, fizice și biologice.

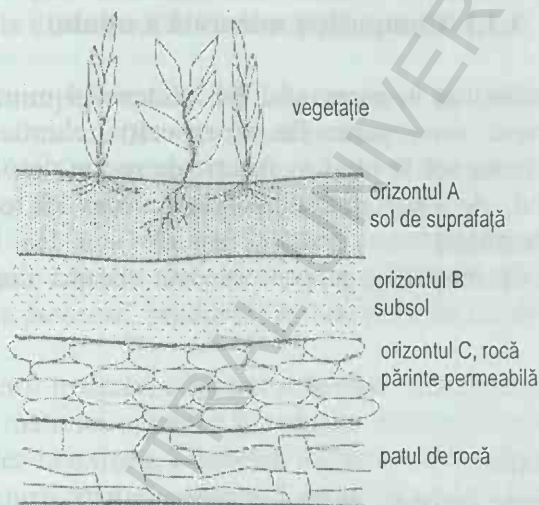


Fig. 3.5. Reprezentarea orizonturilor proprii solului

Orizonturile sunt rezultatul unor procese complexe. Rocile de origine suferă procese de dezagregare sub acțiunea factorilor de mediu ca vânt, ploaie, ger, schimbări rapide de temperatură și sunt transformate în fragmente mici. Apa de ploaie percolând prin sol poartă cu ea către orizonturile mai joase solidele dizolvate sau cele în stare coloidală unde acestea sunt depozitate. În sol se produc procese biologice ca descompunerea bacteriană a biomasei reziduale rezultată din plante. În urma acestor procese rezultă dioxid de carbon slab acid, acizi organici și compuși de complexare. Aceștia sunt purtați și ei de apa de ploaie către orizonturile de jos unde interacționează cu argilele și cu alte minerale alterând proprietățile acestora. Stratul de vârf al solului, cu grosime de câțiva centimetri este cunoscut și drept orizontul A sau solul de vârf și este stratul cu activitate biologică maximă ce conține majoritatea materialului organic al solului. În acest

strat de humus se petrec procesele specifice vieții asimilație/dezasimilație, sinteză/descompunere, înmagazinare/eliberare de energie. Având o compoziție chimică complexă și o structură poroasă, solul poate fi străbătut ușor de rădăcinile plantelor. De asemenea, solul reține apa și aerul, componente necesare desfășurării proceselor biochimice.

Solul reprezintă colectorul final al tuturor aporturilor naturale sau/și antropogene. Cu excepția cazurilor în care este poluat excesiv, solul reglează compoziția chimică a apelor proaspete asigurând un mediu corespunzător pentru desfășurarea vieții acvatice.

În esență, toate solurile sunt formate din patru componenți principali – aer, apă, particule minerale, material organic, repartizați în trei faze – solidă, lichidă, gazoasă. Acești componenți, respectiv fazele se întrepătrund și se influențează reciproc.

3.3.1. Compoziția minerală a solului

Așa cum s-a discutat în paragraful 3.1, materialul mineral al unui sol se formează prin alterarea rocii parentale. Compoziția chimică a componentei minerale variază de la un sol la altul în funcție de rocile de origine, de tipul de sol, de vârsta solului, de vegetație, climă, tehnologia de cultură (sol irigat, neirigat, îngrășat, neîngrășat).

Cele 4 clase de minerale, grupate de data aceasta după compoziția lor chimică sunt:

- sulfuri;
- halogenuri;
- oxizi și hidroxizi;
- săruri oxigenate (azotați, carbonați, sulfati, fosfați și silicați, săruri în general solubile în apa din sol).

Componenta cea mai activă din substratul mineral este partea coloidală. Coloizii de natură minerală sunt reprezentați în special de argilă și sunt caracterizați printr-o capacitate de absorbție foarte ridicată.

3.3.2. Compoziția organică a solului

Materia organică a solului, reprezentând mai puțin de 5% din cele 4 substanțe componente ale solului, este formată dintr-un amestec complex de substanțe de proveniențe diferite.

În practică, se consideră că materia organică a solului are două componente: humusul și biomasa. *Biomasa* este constituită din substanțe nehumice (lignină, celuloză), resturi de rădăcini în diferite trepte de descompunere, resturi de origine animală (viermi, nevertebrate, protozoare),

plasma bacteriilor, ciupercilor, actinomicetelor, produși de metabolism, unii acizi organici eliminați de plante.

Microorganismele din sol care se hrănesc cu materia organică moartă descompun materialul plantelor și-l amestecă cu solul mineral aproape de suprafață. În consecință, partea superioară a unui sol este în general mai închisă la culoare decât straturile minerale inferioare.

Atunci când resturile de plante intră în sol, există un flux inițial intens de descompunere (aproximativ 2/3 din majoritatea resturilor de plante se descompun într-un an) după care urmează o etapă mult mai lentă. Acest mod de desfășurare al proceselor se explică, pe de o parte, prin faptul că unele componente ale resturilor de plante sunt mult mai ușor descompuse decât altele, iar pe de altă parte, prin aceea că formarea substanțelor humice stabile, după fluxul inițial de degradare, previne atacul microbial rapid.

Uneori se pot evidenția trei straturi distincte, în diferite stadii de descompunere și la distanțe diferite de suprafața solului:

- stratul superior, format din resturi de plante depuse proaspăt, netransformate (frunze, ramuri, conuri);
- stratul de fermentare în care procesul de putrefacție este intens și în care pot fi identificate numai câteva resturi;
- stratul cel mai de jos în care putrefacția este completă și toate țesuturile inițiale ale plantei sunt neidentificabile; în această zonă se găsește *humusul*, produsul final de putrefacție, de culoare negru-brun.

Compoziția materiei organice a solului sunt prezentați sintetic în tabelul 3.2. Acumularea materiei organice în sol este influențată puternic de temperatură și de accesibilitatea la oxigen. Deoarece viteza reacțiilor de biodegradare scade cu scăderea temperaturii, materia organică nu se degradează rapid în climat rece și tinde să se acumuleze în sol. În apă și în solurile pline cu apă, procesul de descompunere a vegetației nu are acces ușor la oxigen iar materia organică se acumulează. Componenta organică a solului, saturată cu apă, poate ajunge la 90% în suprafețele unde cresc și se descompun plante.

Tabelul 3.2.

Principalele clase de compuși organici în sol

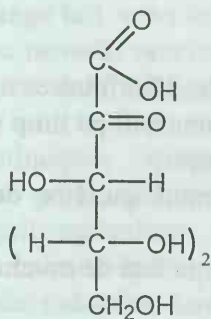
Tipul de compus	Compoziție	Semnificație
Humus	Reziduuri rezistente la degradare, rezultate în procesul de descompunere al plantelor, în cantități mari, C, H și O	Cea mai mare abundență organică; îmbunătățește proprietățile fizice ale solului; schimburi de nutrienți; rezervor pentru azot fix
Grăsimi, rășini și săruri	Lipide extractibile cu solvenți organici	În general reprezintă doar câteva procente din materia organică a solului; poate avea efecte adverse asupra proprietăților fizice ale solului prin îndepărtarea apei; probabil fitotoxice
Hidrați de carbon	Celuloze, amidon, hemiceluloze, gume	Sursa majoră de hrană pentru microorganismele solului; ajută agregarea stabilă a solului
Compuși organici ce conțin azot	Azotul legat de humus, aminoacizi, aminozaharuri, alți compuși	Asigură azotul pentru fertilizarea solului
Compuși cu fosfor	Ester fosfați, inozitolfosfați (acid fitic), fosfolipide	Surse de fosfat pentru plante

Fungii, bacteriile din sol produc substanțele organice care au semnificații speciale. Astfel, acidul oxalic rezultat din metabolitul unor fungi se implică în procesul de dezagregare al rocilor prin complexarea fierului și aluminiului din acestea:



unde: $M = \text{Fe (III)}$ sau Al (III)

Alte varietăți de fungi produc acid citric și alți acizi organici chelatizanti care reacționează cu minerale, ca silicați și eliberează potasiu și alte metale nutritive pe care le transformă în complecși. Un alt agent de chelatare potasic este acidul 2-acetogluconic care este produs de unele bacterii din sol.



Acid 2-cetogluconic

În componența materiei organice a solului pot să apară și compuși terpenici, pigmenți β -carotenoizi, clorofile și xantofile dar și hidrocarburi aromatice polinucleare (PAH) ce ajung, din aerul pe care l-au poluat, în sol. Compușii PAH găsiți în sol includ fenantren, piren și crisen.

3.3.3. Faza lichidă a solului. Eroziunea solului

Faza lichidă a solului, numită impropriu și soluția solului, este formată din apa din sol ce conține săruri minerale dizolvate, compuși organo-minerali și organici, gaze și particule coloidale. O parte din aceștia provin din procesele chimice și biochimice din sol iar altă parte prin schimb cu hidrosfera și biosfera.

Faza lichidă a solului este mediu pentru transportul speciilor chimice la și de la particulele de sol și asigură un contact strâns între substanțele dizolvate și particulele de sol. În plus, asigură apa necesară pentru creșterea plantelor și reprezintă o cale metabolică pentru schimbul de nutrienți ai plantelor între rădăcini și solul solid. Apa este eliberată în atmosferă din frunzele plantelor, proces numit transpirație.

Ecosistemele din sol nu pot rezista fără apă. Practic toată umezeala din sol se află în stratul superior cu o grosime de până la 2m. Umezeala acestui strat reprezintă în medie 10% din grosimea lui, ceea ce corespunde unui strat de apă cu grosimea de 0,2m. Pentru creșterea plantelor agricole sunt necesare cantități mari de apă de ordinul a sute de kg pentru 1 kg substanță uscată.

Pentru sol este caracteristică neomogenitatea proprietăților hidromecanice (anizotropia), prezența porilor, canalelor, fisurilor, căilor de rădăcini. Au fost evidențiate două tipuri de pori: porii mici la nivelul cărora este concentrată umiditatea solului care este pasivă în procesul de migrare al umezelii și porii mari. Apa care ajunge în sol este transportată prin lanțul porilor mari. Trecând prin porii mari și prin crăpături șuvoaiele creează canale prin care apa împreună cu substanțele dizolvate în ea circulă relativ rapid. Astfel, o parte din apa care se găsește în micropori este exclusă din șuvoiul activ al apelor din sol.

Din punct de vedere al apei conținute în sol pot fi deosebite următoarele straturi:

- **stratul superficial**, controlează infiltrarea apei rezultată în urma ploilor, din topirea zăpezii, din evaporarea umezelii pe timp secetos respectiv controlează scurgerile de apă de pe suprafața solului;

- **stratul superior** este stratul purtător de apă și coincide cu zona rădăcinilor plantelor;

- **apele subterane**, după poziția față de nivelul terenului se clasifică în:

- *apa freatică* cantonată în primul orizont acvifer de sub nivelul terenului;
- *apa de adâncime* care se găsește în roci permeabile situate sub cel puțin un strat impermeabil.

Din categoria apelor subterane fac parte și *apele de zăcământ*. Acestea saturează rocile din zona acviferă a unui zăcământ de petrol sau gaze și se caracterizează printr-o mineralizare puternică, în jur de 50-250g săruri la litru și o greutate specifică ridicată.

Anotimpurile au o mare însemnătate pentru circuitul apei în sol și pentru schimbul de umezeală cu mediile învecinate. În perioada iarnă-primăvară predomină scurgerea de suprafață. În perioada de toamnă, de la sfârșitul vegetației active, până la înghețarea solului, are loc cea mai intensă trecere a umezelii prin profilul solului. În perioada de vară, perioadă maximă de vegetație a plantelor, pierderile de umezeală din sol sunt considerabile din cauza evaporării și transpirației.

Unul din cei mai importanți factori antropogeni de acțiune asupra solului este încălcarea bilanțului de apă. Acesta se datorează de obicei tăierii pădurilor, irigațiilor incorecte (irigare în pământ fără hidroizolație, fără drenaj, irigare cu apă mineralizată, consumare necontrolată a apei), ca și altor acțiuni care micșorează stabilitatea solului. Prin încălcarea regulilor de construcție sau de exploatare a sistemelor de irigare se produce salinizarea secundară, mlăștinirea pământului, degradarea solurilor.

Salinizarea secundară reprezintă procesul de acumulare a sărurilor dăunătoare plantelor (sulfat de sodiu, carbonați de magneziu și de calciu, clorură de sodiu) în straturile superioare ale solului, în depresiunile fără scurgere. Salinizarea se produce din cauză că apele subterane sunt mineralizate iar ridicarea lor prin irigare duce la acumularea sărurilor în profilul solului. Deosebit de periculoasă este salinizarea livezilor. Procesul determină o creștere bruscă a pH-ului soluției solului până la 9-11 și totodată mărește labilitatea substanței organice și agravează starea structurală a solurilor.

Pentru irigare trebuie folosite ape cu concentrația sărurilor până la 1 g/L. De notat că în mod obișnuit apa râurilor folosită la irigare conține 0,2-0,3 g/L săruri.

La irigare prin metoda scurgerii pe suprafață, viteza de ridicare a nivelului apelor subterane ajunge la 1 m/an iar la irigarea sub formă de ploaie la 0,3-0,7 m/an. Folosind prima metodă, practic după 8-10 ani, apele subterane se vor ridica până la nivelul critic de 1,5-2,5 m determinând astfel salinizarea sau mlăștinirea solurilor.

Una din metodele principale de luptă cu eroziunea este reținerea pe câmpuri a apelor de ploaie și a celor provenite din topirea zăpezilor. Se recomandă și metode proprii agriculturii moderne ca semănarea plantelor multianuale, înveliș vegetal îndesit, rotația culturilor. Învelișul vegetal îndesit întărește solul cu sistemul său radicular, formează pori suplimentari, determină transformarea scurgerilor de suprafață ale solului în scurgeri interne, îmbogățește solul cu substanțe organice și îl structurează.

Eroziunea de vânt a solurilor (deflația) este caracteristică pentru zonele cu temperatură înaltă și umiditate scăzută. O furtună de praf spulberă până la 20 cm din stratul solului împreună cu semănăturile. Eroziunea de vânt normală, zilnică, distruge solul încet dar metodic.

3.3.4. Faza gazoasă a solului

Faza gazoasă a solului, sau „aerul solului” este un amestec de gaze în principiu la fel ca aerul atmosferic. Totuși, din cauza activității biologice, compoziția aerului din sol poate să difere considerabil de cea a aerului atmosferic. Astfel, aerul solului are un conținut mai ridicat de dioxid de carbon decât cel atmosferic.

În atmosfera uscată, normală, la nivelul mării, aerul are un conținut de 21% O_2 și 0,03% CO_2 în volume, adică 0,210 mL O_2 /L aer respectiv 0,3 mL CO_2 /L. În aerul din sol, nivelul este între 3-30 mL CO_2 /L dar poate ajunge la 100 mL CO_2 /L fapt care are un impact deosebit atât asupra acidității solului (pH scăzut) cât și asupra chimiei carbonaților. Acest pH scăzut contribuie la degradarea rocilor de carbonați, în special a carbonatului de calciu. Dioxidul de carbon deplasează și echilibrul proceselor prin care rădăcinile absorb ioni metalici din sol.

Aerul din sol conține, de asemenea, concentrații variabile de NO , N_2O , NH_3 , CH_4 și H_2S provenite din activitatea microorganismelor în condiții anaerobe.

Toate aceste gaze ocupă spațiul poros dintre particulele (granulele) fazei solide, în competiție cu apa din sol.

Solul are capacitatea de a reține fizic (absorbție nepolară) atât substanțe gazoase cât și substanțe dispersate molecular în apă.

3.4. HUMUSUL SOLULUI

Humusul rezultă din biomasă ca urmare a unor procese complexe biologice, chimice și biochimice.

Toată materia organică din sol, indiferent dacă este sub formă de resturi de plante, animale, microbi, ca atare sau parțial descompuse va fi preluată de componenta microbiană a biomasei/biocenozei solului. Masa microbiană este „motorul” ce asigură ciclurile carbonului, azotului, fosforului și sulfului. Aceste elemente care formează „elementele de bază” ale țesutului celular sunt absorbite inițial ca simple specii anorganice de către formele de viață inferioare și sunt apoi transformate în constituenți organici, în interiorul celulei. Moartea și descompunerea ulterioară a țesuturilor vii eliberează ioni anorganici asigurând astfel reluarea ciclului.

Totalitatea materiei organice din sol (vezi și tabelul 3.2) cu excepția materialelor identificabile ca biomasă nealterată sau parțial alterată (părți de plante și microorganisme) este numită **humus**. Humusul solului este similar cu precursorii ligninei dar are mult mai multe grupări carboxil. Humusul este un amestec de compuși formând în principal trei fracțiuni:

- acizi fulvinici;
- acizi huminici;
- humina.

Primii reprezintă fracțiuni solubile sau nu în alcalii respectiv acizi, iar humina este fracțiunea insolubilă. Analiza elementară a acizilor huminici indică un conținut de 50% C, 40% O, 5% H, 3% N, aproximativ 1% P respectiv S, iar structura este de tip polifenolic având grefate pe nucleu sau în catena laterală grupări funcționale carboxil, hidroxil, carbonil și amidice. Acizii fulvinici au o structură foarte asemănătoare primilor, dar un conținut procentual de carbon mai scăzut, în schimb mai mare de oxigen și azot. Numărul inelelor aromatice din moleculă este mai mic iar numărul catenelor laterale alifactice este mai mare.

Humina reprezintă reziduul rămas după biodegradarea materialului organic de către bacterii și fungi. Structura huminei, care nu poate fi izolată în stare pură deoarece îndepărtarea impurităților anorganice necesită tratament energetic cu acid fluorhidric, este asemănătoare cu cea a acizilor huminici dar conținutul de azot este mult mai mic, doar 1%.

Majoritatea biomasei constă din celuloză relativ degradată și lignină rezistentă la degradare. Lignina este o substanță polimeră, amorfă din grupa aldehydelor și cetonele polifenolice, care umple toate spațiile din jurul fibrelor de celuloză unindu-le într-un agregat rigid. Se poate spune că lignina joacă în substanțele lemnoase un rol comparabil cu cel al cimentului iar celuloza cu cel al fierului, în betonul armat. Celuloza nu poate fi separată ușor de lignină decât prin dizolvarea și distrugerea ligninei. Analiza elementară a ligninei arată prezența elementelor C, H și O, în proporții care variază cu specia vegetală (conifere,

foioase, angiosperme) și vârsta plantei. Conținutul de carbon al ligninei este mai ridicat decât cel al celulozei. Cel mai important element structural al ligninei este ca unitate monomeră un inel aromatic substituit cu un rest alchil cu grupări metoxi și hidroxil. Masa moleculară variază între câteva sute de mii până la un milion. Unitățile monomere sunt legate între ele în moduri diferite, prin grupe diferite, prin legături transversale întâmplătoare dar foarte puternice. Acest lucru face ca lignina să fie foarte rezistentă la procesul de descompunere microbiană. Din acest motiv, în timp, proporția de carbon sub formă de lignină în resturile de plante tinde să crească în soluție. Multe microorganisme din sol pot degrada unele componente ale moleculei de lignină dar numai un număr limitat poate degrada întregul ansamblu al moleculei.

Procesul prin care se formează humusul în sol se numește **humificare**. În fiecare moleculă de substanță humică o parte este nepolară și hidrofobă iar o parte este polară și hidrofilă. Deci moleculele sunt amfifile și formează micle în care părțile nepolare alcătuiesc partea internă a particulelor coloidale iar grupările funcționale polare se găsesc spre exterior. De asemenea, substanțele humice amfifile formează suprafețe bistrat ce acoperă particulele minerale din sol.

O creștere a raportului azot/carbon este un semnal important al transformării biomasei plantelor în humus prin procesul de humificare. Viteza de transformare începe la aproximativ 1/100 în biomasa proaspătă. În timpul procesului de humificare, microorganismele transformă carbonul în dioxid de carbon pentru a obține energie. Simultan, prin acțiunea bacteriilor, azotul este recuperat prin legare la compușii rezultați din procesul de descompunere. Rezultatul la terminarea procesului de humificare este un raport azot/carbon de 1/10.

Substanțele humice influențează proprietățile solului dependent de procentul în care sunt prezente în sol. Au însușirea de a adsorbi și reține apa măbind afinitatea solului pentru apă. Humusul împreună cu partea minerală aflată în stare coloidală (argila) formează complexul adsorbativ al solului, complexul argilo-humic. Prin adsorbție, ionii nutritivi NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} sunt fixați și opriți astfel de la pierdere prin spălare. Acizii din combinația humusului formează cu ionii nutritivi humații corespunzători. După reținere, ionii sunt puși treptat la dispoziția plantelor prin procesul de schimb cationic sau în urma degradării humusului. Sărurile de calciu și magneziu ale acizilor humici sunt insolubile în apă, se acumulează și ajută la formarea structurii stabile a solului care la rândul său duce la creșterea permeabilității acestuia pentru aer și apă.

Ameliorarea însușirilor fizice ale solului prin intervenția substanțelor humice (sărurilor) se explică astfel:

- în cazul solurilor grele, argiloase, substanțele humice înconjoară particulele de argilă ca o pojghiță, micșorându-le astfel coeziunea și puterea de aderență;
- în cazul solurilor ușoare, nisipoase, ele ajută la legarea particulelor primare, constituind un liant.

Ca urmare a capacității lor de a absorbi substanțele dizolvate în apa solului, substanțele humice au o afinitate specială și pentru cationii polivalenți. Astfel, substanțele humice pot conține nivele de uraniu de 10^4 ori mai mari decât apa cu care se află în echilibru. Datorită acestui fapt, apa poate fi eliberată de cationii săi (sau purificată) prin trecerea sa peste soluri bogate în humus. Substanțele humice din sol au, de asemenea, o puternică afinitate pentru compușii organici puțin solubili în apă cum sunt insecticidul DDT, ierbicidul Atrazină etc.

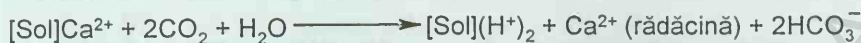
În multe cazuri există o puternică interacțiune între porțiunile organice și anorganice ale solului. Acest lucru este evident, în mod deosebit în cazul complexelor puternice, formate între argile și acizii humici sau fulvici. În multe soluri, până la 100% din carbonul solului este complexat cu argilă. Aceste complexe au rol în determinarea proprietăților fizice ale solului, ale fertilității solului și stabilității materiei organice a solului. Unul dintre mecanismele de legare chimică între particulele coloidale de argilă și particulele organice humice este probabil de tipul floculării, în care moleculele organice anionice cu grupări funcționale carboxil funcționează ca punți în combinație cu cationii pentru a lega particulele coloidale de argilă împreună într-un flocul. Acizii fulvici cu greutatea moleculară mici pot fi legați la argilă prin ocuparea spațiilor între straturile componente ale acestora.

3.5. REACȚIILE ACIDO-BAZICE ȘI DE SCHIMB IONIC („ION EXCHANGE”) DIN SOLURI

Una dintre cele mai importante funcțiuni chimice ale solului este schimbul de cationi. Capacitatea unui sediment sau sol de a schimba cationi (CEC) este exprimată prin numărul de miliechivalenți (meq) de cationi monovalenți care pot fi schimbați (extrași) pe 100 g sol (considerat ca substanță uscată). Această capacitate este condiționată. Ea variază cu condițiile solului inclusiv funcție de valorile pE și pH ale acestuia. Cationii sunt schimbați atât de porțiunea organică cât și de cea minerală a solurilor. Mineralele argiloase schimbă cationii datorită prezenței unor centre încărcate negativ pe suprafața mineralului. Rezultatul va fi substituția unui atom cu o valoare inferioară a stării de oxidare cu unul cu o valoare superioară acesteia, ca de exemplu magneziu cu aluminiu. Materialele organice din sol realizează schimbul cationilor datorită prezenței grupării carboxil sau a altor grupări funcționale, de exemplu bazice. Humusul în special are o mare capacitate de schimb cationic care este cuprinsă între 300-400 meq/100g. În cazul unor soluri cu nivel obișnuit al materiei organice, această capacitate de schimb cationic este între 10-30 meq/100g.

Schimbul cationic din sol este mecanismul prin care potasiu, calciu, magneziu și alte oligoelemente esențiale sunt accesibile plantelor. Când ionul metalic nutrient este preluat de către rădăcinile plantelor, ionul de hidrogen este schimbat prin ionul de metal. Acest proces, măbind extracția calciului,

magneziului și a ionilor metalici din sol de către apa ce conține acid carbonic tinde să mărească aciditatea solului:



Solul va acționa ca un tampon și rezistă la modificarea pH-ului. Capacitatea de tamponare depinde de tipul de sol.

3.5.1. Producerea de acid mineral în sol

Oxidarea piritei în sol cauzează formarea solurilor acide sulfat:



Aceste soluri (numite *cat clay*) au valoarea pH-ului mai mică decât 3 și sunt formate atunci când sedimente marine neutre sau bazice, conținând FeS_2 devin acide în urma oxidării piritei ca urmare a expunerii la aer. Hidrogenul sulfurat format prin reacția FeS_2 cu acidul mineral este foarte toxic pentru rădăcinile plantelor.

Pentru aprecierea unui sol ca potențial formator de acid sulfuric se folosește testul peroxidic prin care FeS_2 din sol se oxidează cu peroxid:



după care se determină aciditatea și anionul sulfat. Nivele apreciabile de sulfat și un pH sub 3 indică un sol potențial formator de acid sulfuric. Dacă pH-ul este mai mare decât 3 sau dacă în sol sunt prezente cantități suficiente de carbonat de calciu, acesta va neutraliza acidul sulfuric și ionul acid Fe^{3+} .

În afara solurilor de origine marină aceleași riscuri le creează solurile pe care a fost depozitat sterilul din minele de pirită.

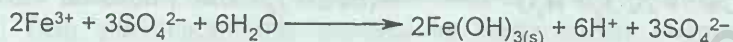
Există și alte specii cationice din sol care limitează creșterea plantelor. Astfel, ionul Al (III) eliberat în solurile acide este foarte toxic pentru plante.

3.5.2. Ajustarea acidității solului

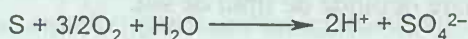
Majoritatea plantelor comune cresc cel mai bine în soluri cu un pH aproape de 7. Dacă solul devine prea acid pentru creșterea optimă a plantelor, capacitatea sa productivă poate fi refăcută prin adaos de piatră de var:



În zonele cu precipitații scăzute, solurile pot deveni prea bazice (alcaline) datorită prezenței sărurilor bazice de tip carbonat de sodiu. Solurile alcaline pot fi tratate cu sulfat de aluminiu sau de fier, sulfați care prin hidroliză eliberează acid:



Sulfur adăugat solurilor este oxidat la acid sulfuric prin reacție de oxidare mediată de bacterii:



Datorită acestui tip de reacție, sulfurul este folosit pentru acidifierea solurilor. Cantități uriașe de sulfur, îndepărtate azi din combustibilii fosili pentru a preveni transformarea sa în dioxid de sulfur poluant al atmosferei, ar putea fi folosite pentru acidifierea solului iar prețul acestui tratament ar putea deveni atractiv economic.

3.5.3. Echilibrele de schimb ionic din sol

Competiția dintre diferiți cationi pentru centri de schimb ionic, schimbători de cationi din sol, poate fi descrisă semicantitativ prin constante de schimb. De exemplu, în cazul solului recuperat dintr-o suprafață pe care s-a revărsat apă de mare majoritatea centrilor săi de schimb cationic pot fi ocupați de către ioni de Na^+ . Restaurarea fertilității solului cere cationi nutrienți de K^+ . În acest caz constanta de echilibru determinată pe baza ecuației de schimb ionic va fi:



$$K_c = \frac{N_K [\text{Na}^+]}{N_{\text{Na}} [\text{K}^+]}$$

unde: N_K și N_{Na} sunt echivalenții fracțiilor ionice pentru K și Na legați de sol
 $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$ sunt concentrațiile ionilor respectivi în apa din solul înconjurător.

Această constantă exprimă tendința solului de a reține K^+ și Na^+ . Un sol cu toți centrii de schimb ionic ocupați cu Na^+ are o valoare $N_{\text{Na}} = 100$; dacă sunt ocupați doar jumătate din centrii de schimb cationic de către Na^+ , valoarea N_{Na} este 0,5.

Schimbul de anioni prin intermediul solului nu este definit așa de clar ca și în cazul cationilor. În multe cazuri, schimbul anionilor nu implică un proces simplu de schimb ionic. S-a dovedit retenția puternică de către sol a speciilor ortofosfat. La capătul celălalt se află anionul nitrat reținut foarte slab de către sol.

Se poate vizualiza un schimb anionic ce se produce la suprafața oxizilor din porțiunile minerale ale solului. În figura 3.6 este prezentat un mecanism de încărcare cu sarcini de suprafață pentru un oxid metalic, în cazul ales MnO_2 . Dioxidul de mangan anhidru (I) posedă doi atomi O/atom de Mn. Prin suspendare

în apă sub formă coloidală acest oxid leagă molecule de apă și formează MnO_2 -hidrat (II).

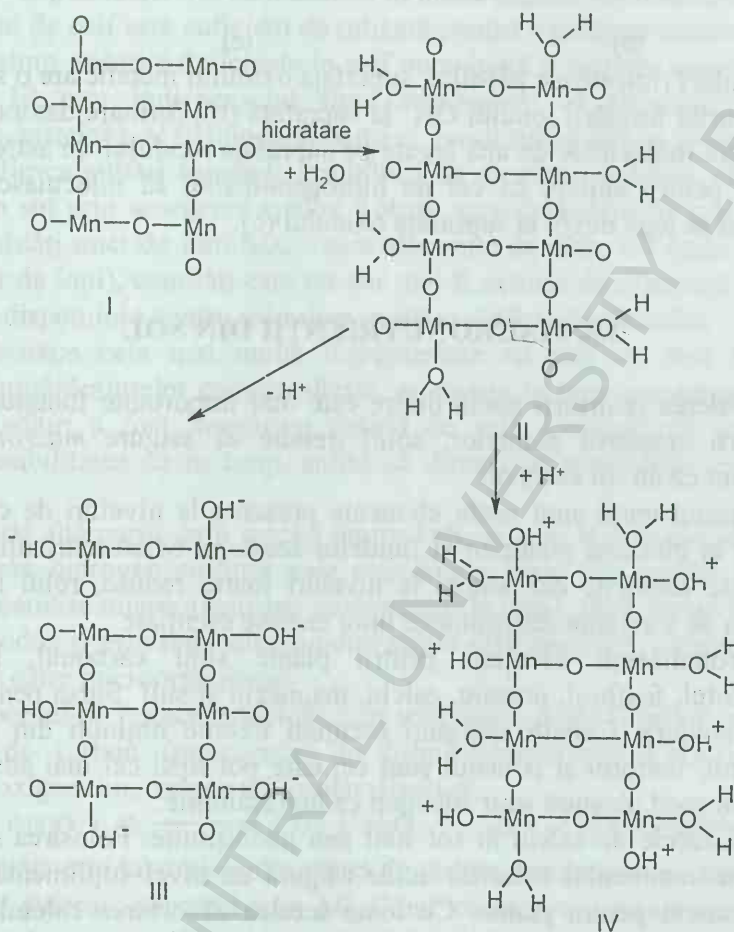
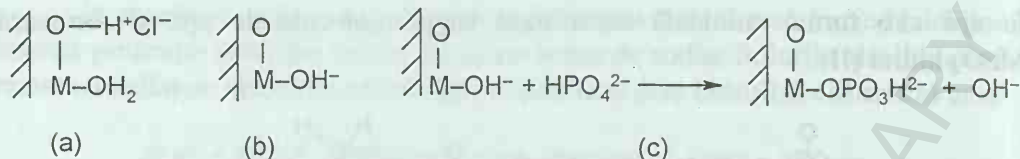


Fig. 3.6. Mecanismul de încărcare cu sarcini de suprafață a particulelor coloidale de MnO_2 în apă

Pierderea unui proton de la apa legată dă naștere la particule coloidale încărcate negativ (III). Legarea de protoni de către atomii de oxigen de la suprafață conduce la particule încărcate pozitiv (IV). Procesul precedent, pierderea de ion H^+ , este predominant în cazul oxidizilor metalici.

La valori scăzute ale pH -ului, suprafața oxidului metalic poate avea o sarcină pozitivă netă ce-i conferă capacitatea de a lega anioni, ca de exemplu Cl^- prin atracție electrostatică (a):



La valori ridicate ale pH -ului, suprafața oxidului metalic are o sarcină netă negativă datorită formării ionului OH^- la suprafață (b), formare datorată pierderii de H^+ de către moleculele de apă legate pe suprafața oxidului. În astfel de cazuri este posibil pentru anioni, ca cel de hidrogenofosfat, să înlocuiască ionul de hidroxid și să se lege direct la suprafața oxidului (c).

3.6. MACRONUTRIENȚII DIN SOL

În vederea realizării uneia dintre cele mai importante funcțiuni ale sale, suport pentru creșterea plantelor, solul trebuie să asigure *macronutrienți* și *m micronutrienți* ce au rol esențial.

Macronutrienții sunt acele elemente prezente la niveluri de concentrație mai ridicate în biomasa plantelor și fluidelor acestora. Micronutrienții (vezi 3.7) sunt elemente esențiale dar numai la niveluri foarte reduse, rolul lor fiind în general acela de a asigura funcționarea unor enzime esențiale.

Macronutrienții esențiali pentru plante sunt carbonul, hidrogenul, oxigenul, azotul, fosforul, potasiu, calciu, magneziu și sulf. Sursa pentru primele trei este atmosfera. Ceilalți nutrienți esențiali trebuie obținuți din sol. Dintre aceștia, azotul, fosforul și potasiul sunt cei care pot lipsi cel mai adesea, motiv pentru care în mod obișnuit sunt adăugați ca îngrășăminte.

Deficiențele de calciu în sol sunt mai neobișnuite. Folosirea oxidului de calciu pentru tratamentul solurilor acide asigură un nivel suplimentar peste cel necesar de calciu pentru plante. Cu toate acestea absorbirea calciului de către plante și pierderea sa prin reacție cu acidul carbonic poate produce deficiență de calciu în sol. Solurile acide mai pot avea încă un nivel apreciabil al calciului datorită competiției cu ionii de hidrogen care nu sunt accesibili plantelor. Tratamentul solurilor acide pentru corectarea pH -ului până aproape de neutru, în general, remediază deficiența de calciu. Solurile alcaline sunt caracterizate printr-un nivel ridicat al concentrației ionilor de sodiu, magneziu și potasiu. Acestea se află în competiție cu ionii de calciu pentru a fi absorbiți de plante. În consecință uneori aceasta poate determina deficiență de calciu.

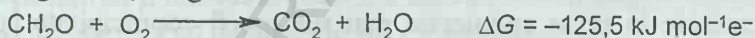
În scoarța Pământului magneziul reprezintă 2,1%. Cea mai mare parte din acesta este legat puternic în minerale. Se consideră că el poate fi extras din minerale cu ajutorul materialelor organice, a schimbătorilor de ioni sau de către argile devenind astfel accesibil plantelor. Asimilarea sa de către plante depinde de raportul calciu/magneziu. Dacă acest raport este prea mare, magneziu nu este accesibil plantelor și se produce o deficiență de magneziu. În mod similar, nivelele excesive de sodiu sau potasiu pot produce o deficiență de magneziu.

Sulful este asimilat de către plante sub forma ionului de sulfat SO_4^{2-} . În regiunile în care atmosfera este contaminată cu SO_2 , acesta poate fi absorbit de către frunzele plantelor. S-a constatat că în unele regiuni concentrația atmosferică a dioxidului de sulf este suficient de ridicată pentru a produce moartea vegetației. În același timp, solurile deficiente în sulf nu asigură o creștere corespunzătoare a plantelor. El este indispensabil fiind component al aminoacizilor cu sulf (metionină, cisteină), al tiaminei, al biotinei. Ionul sulfat este în general prezent în sol legat, fie ca sulfatați minerali insolubili, fie ca săruri solubile care sunt ușor extrase din sol prin scurgerea apelor. Totuși, spre deosebire de cationul nutrient de K^+ , cantități mici de ioni SO_4^{2-} sunt absorbite de către sol (prin legare de tip schimbător de ioni), cantități care nu vor mai fi extrase de către apă și care astfel pot fi încă disponibile pentru asimilare de către rădăcinile plantelor.

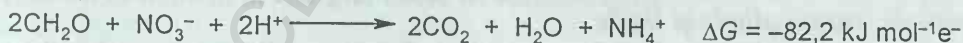
Deoarece cele mai multe îngrășăminte cu sulf au fost înlocuite din arsenalul îngrășămintelor comercializate, au apărut în lume numeroase regiuni în ale căror soluri a fost înregistrat deficit de sulf. Continuarea acestui sistem creează posibilitatea ca în timp, sulful să devină în numeroase cazuri nutrient limitativ.

Pe de altă parte, prin reacția dintre FeS_2 și acid în solurile acide-sulfat se poate elibera hidrogen sulfurat care este foarte toxic atât pentru plante cât și pentru numeroase microorganisme indispensabile vieții. Hidrogenul sulfurat toxic poate fi produs și prin reducerea ionului sulfat prin reacții cu substanța organică, mediate de către microorganisme.

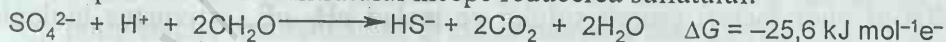
Procesul de reducere biologică în sedimente poate fi privit ca o oxidare a hidraților de carbon (reprezențați în formă simplificată CH_2O) însoțită de reducerea oxigenului, oxigen molecular dizolvat:



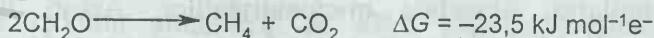
Reacția este favorabilă din punct de vedere termodinamic, lucru dovedit și de valoarea puternic negativă a lui ΔG . Când tot oxigenul dizolvat este consumat se conectează organismele anaerobe. Inițial sunt favorizate bacteriile reducătoare de nitrat:



După consumarea nitratului începe reducerea sulfatului:



În final în sedimentul săracit în oxigen, nitrat și sulfat vor domina organismele producătoare de metan:



În acest mod, apele anoxice sunt sursele cele mai comune de hidrogen sulfurat. Formarea sulfurilor în sedimente poate conduce la precipitarea – în timp geologic – a sulfurilor metalice cauzând acumulări de PbS , ZnS , HgS etc.

Formarea hidrogenului sulfurat în solurile mlăștinoase poate fi inhibată prin tratare cu compuși oxidanți. Cel mai eficient este azotatul de potasiu.

3.7. MICRONUTRIENȚII DIN SOL

Borul, clorul, cuprul, manganul, molibdenul (pentru fixarea azotului) și zincul sunt considerați **micronutrienți esențiali** pentru plante. Sunt necesari plantelor la concentrații foarte scăzute și în mod frecvent, la concentrații mai ridicate micronutrienții sunt toxici pentru plante. Mulți dintre ei funcționează ca și componenți ai enzimelor esențiale. Manganul, fierul, clorul și zincul pot fi implicați în fotosinteză. Este posibil, ca pentru unele plante să fie micronutrienți esențiali și alte elemente cum ar fi sodiul, siliciul, nichelul și cobaltul.

Fierul și magneziul sunt prezenți în mai multe minerale din sol. Sodiul și clorul, sub formă de clorură se găsesc în mod natural în sol și sunt transportați sub formă de particule atmosferice din spuma marină. Alți micronutrienți și elemente în urme se găsesc în mineralele primare din sol. Borul este un substituent izomorf pentru siliciu în varietăți de mică. Borul este în turmalină, mineral cu formula $\text{NaMg}_3\text{Al}_6\text{B}_3\text{Si}_6\text{O}_{27}(\text{OH}, \text{F})_4$.

Cuprul este un substituent izomorf pentru alte elemente conținute în feldspați, amfiboli, olivine, piroxene și varietăți de mică. Cuprul este de asemenea prezent, la nivel de elemente în urme, sub formă de sulfură de cupru în silicați. Molibdenul se întâlnește ca molibdenit (MoS_2). Vanadiul este un substituent izomorf pentru Fe sau Al în oxizi, amfiboli, piroxeni și mică. Zincul este prezent în urma substituirii izomorfe a Mg, Fe și Mn în oxizi, amfiboli, olivine și piroxeni și în urme, ca sulfură de zinc în silicați.

Alte elemente în urme care se găsesc ca minerale specifice, incluziuni de sulfuri sau ca substituenți izomorfi ai altor elemente în minerale sunt cromul, cobaltul, arsenul, seleniul, nichelul, plumbul și cadmiul.

Elementele în urme enumerate mai sus pot fi coprecipitate cu minerale secundare (de exemplu argile) care sunt implicate în formarea solului. Aceste minerale secundare includ oxizi de aluminiu, fier și mangan (precipitarea oxizilor hidratați de fier și mangan îndepărtează deosebit de eficient din soluții aceste elemente în urme), carbonați de calciu și magneziu. Alte minerale secundare sunt *smectitele*, *vermiculitele* și *ihte*.

În unele soluri au fost înregistrate deficiențe și ale micronutrienților ca rezultat al unor factori proprii solului ce includ pH, pE, activitatea biologică, capacitatea de schimbător cationic, conținutul de materie organică și de argilă.

Factorii ce includ sistemele proprii plantelor și rădăcinilor acestora produc variații în asimilarea, absorbția micronutrienților. Acești factori privesc rădăcinile, sistemul radial al acestora, morfologia și zona de suprafață ca și asocierea rădăcinilor cu microorganismele. De asemenea, acești factori includ secrețiile rădăcinilor incluzând ioni H^+ , HO^- și HCO_3^- , acizii citric, oxalic, malic și alții ca și enzimele, în special fosfatazele.

Factorii majori răspunzători de deficiența în micronutrienți sunt:

- humusul;
- solubilizarea, spălarea nutrienților din sol;

- amendarea solurilor acide cu calcar (Ca^{2+} din var este în competiție cu metalele micronutrientele pentru asimilare de către rădăcinile plantelor);
- cultura intensivă;
- folosirea pe scară tot mai mare a îngrășămintelor purificate.

Unele plante acumulează nivele foarte ridicate ale elementelor în urme. Această acumulare, mai mare decât 1 mg/g substanță uscată este numită **hiperacumulare**. În unele specii de plante se poate produce o hiperacumulare atât de nichel cât și de cupru. Un exemplu îl constituie *Aeolanthus biformifolius* De Wild ce crește în unele regiuni din Zair pe soluri bogate în cupru. La acestea s-a înregistrat un nivel al cuprului de până la 1,3% (substanță uscată), motiv pentru care sunt cunoscute ca flori de cupru.

Această hiperacumulare de metale de către unele plante a condus la ideea **fitoremedierii**. Prin aceasta plantele specifice ar fi cultivate pe terenuri contaminate puternic cu metale care ar fi astfel eliminate odată cu biomasa recoltată. S-au obținut rezultate practice cu *Brassica juncea* și *Brassica chinensis* (varză chinezească), care cultivate pe soluri contaminate cu uraniu au hiperacumulat până la 5 g uraniu/kg de plantă uscată. Acumularea de uraniu în plante a fost mărită prin adaos de citrat care complexează cu uraniu și-l face mult mai solubil.

3.8. AZOTUL, FOSFORUL ȘI POTASIUL ÎN SOL

Acești nutrienți din sol ai plantelor sunt foarte importanți pentru producția de cereale și de obicei sunt adăugați în sol ca îngrășăminte.

Azotul prezintă numeroase stări de oxidare stabile și poate exista în mediu în numeroase forme dependent de capacitatea de oxidare a mediului. Cele mai importante stări de oxidare ale azotului (fig. 3.7) și relativa lor stabilitate, exprimată în termeni ai energiei libere de formare sunt:

- oxizii de azot care reprezintă formele cele mai oxidate dar și cele mai puțin stabile termodinamic; ei există numai în atmosferă;
- amoniacul care poate exista în formă gazoasă în atmosferă dar care se reîntoarce rapid în sol și în ape sub formă de ioni de amoniu NH_4^+ ; fixarea azotului atmosferic de către plantele leguminoase produce amoniac;
- nitriți și nitrați rezultați prin oxidarea progresivă de către microorganisme a amoniacului, respectiv ionului de amoniu;
- aminoacizi, proteine rezultate în urma preluării nitraților de către biote care îi folosesc ca sursă de azot; reprezintă formele de azot cel mai stabile termodinamic.

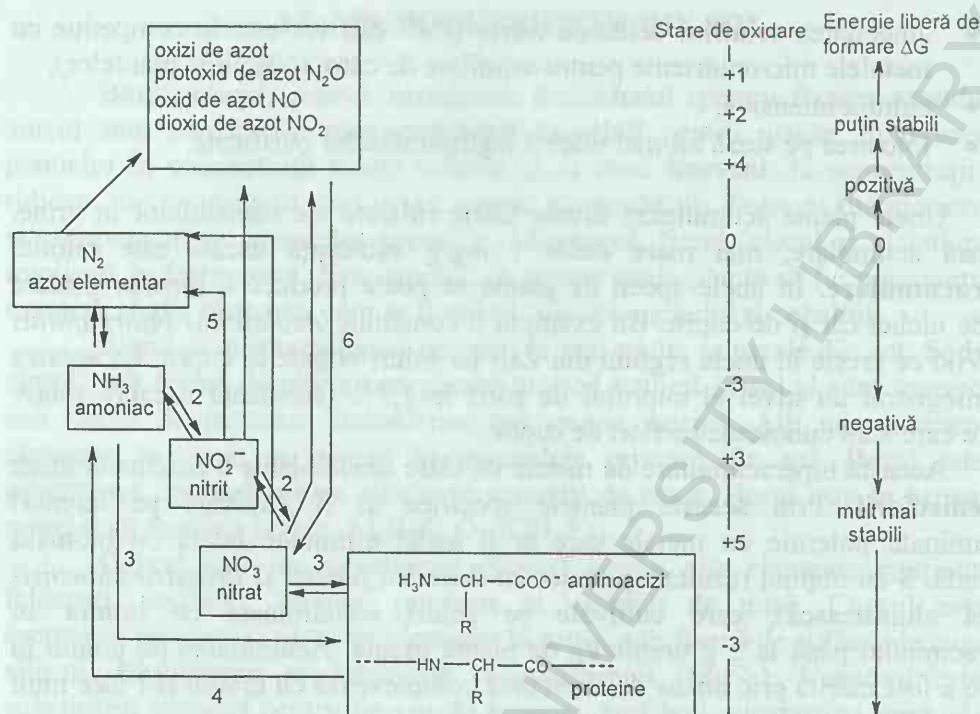


Fig. 3.7. Stările de oxidare ale azotului prezent în mediu

- unde:
- 1. reacție de formare
 - 2. reacție de nitrificare
 - 3. asimilare de către plante
 - 4. reacție de amonificare
 - 5. reacție de denitrificare
 - 6. formarea acidului azotic în precipitații (ploi acide)

Microorganismele sunt implicate în reacțiile 1, 2, 4 și 5 din figura 3.7.

Deși oxizii de azot NO , NO_2 și N_2O sunt constituenți minori comparativ cu conținutul de N_2 din atmosferă, ei joacă roluri majore în poluarea fotochimică a aerului (NO_2), în ploile acide (acidul azotic format din NO_2), în depleția de ozon a stratosferei (N_2O). Ionul NO_3^- din îngrășămintele cu azot, deși cantitativ reprezintă un flux foarte mic are implicații majore în noțiunea de eutroficitate a apelor de suprafață.

În figura 1.7 a fost prezentat ciclul azotului subliniindu-se importanța sa în toate sferile mediului înconjurător – atmosferă, biosferă, geosferă și atmosferă. În figura 3.7 sunt prezentate ramificațiile și traiectoriile azotului în sol. În majoritatea solurilor peste 90% din conținutul de azot este organic. Acest azot organic este produsul primar al biodegradării plantelor și animalelor moarte și poate fi eventual hidrolizat la NH_4^+ , care poate fi oxidat la NO_3^- , sub acțiunea bacteriilor din sol.

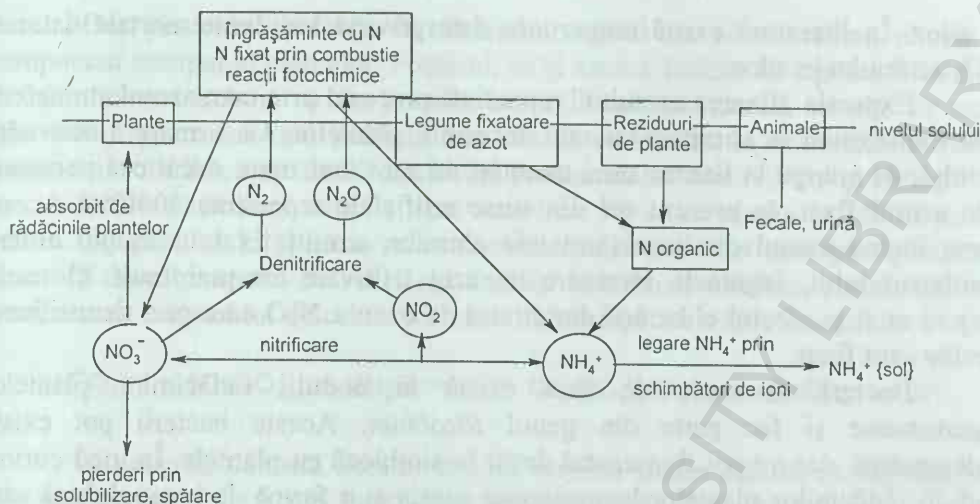


Fig. 3.8. Ramificațiile și traiectoriile azotului în sol

Azotul legat de *humus* este deosebit de important în menținerea fertilității solului. Spre deosebire de potasiu sau fosfor, azotul nu este un produs important al dezagregării minerale. Organismele obișnuite, fixatoare de azot nu pot furniza suficient azot pentru a asigura vârful cererii. Azotul anorganic din îngrășăminte, ca și cel din apa de ploaie, este adeseori pierdut în cantitate mare prin spălare. Totuși *humusul* din sol servește ca un rezervor de azot pentru necesitățile plantelor. În plus, mai are un avantaj în ceea ce privește viteza sa de descompunere. Astfel, viteza cu care eliberează azotul pentru plante variază paralel cu creșterea acestora – este rapidă în sezonul cald, de creștere a plantelor, respectiv este lentă în lunile de iarnă.

Azotul este un component esențial al proteinelor și al altor constituenți ai materiei vii. Plantele și cerealele ce cresc pe soluri bogate în azot dau nu numai o producție mare la hectar dar cel mai adesea sunt în mod semnificativ mai bogate în proteine și din acest motiv au o valoare nutritivă mai mare.

În general, azotul se află la dispoziția plantelor sub forma ionului NO_3^- . Unele plante, cum este orezul, pot utiliza azotul din amoniu dar, pentru alte plante această formă a azotului este toxică. Când azotul este aplicat pe soluri sub forma ionului de amoniu, bacteriile de nitrificare joacă un rol esențial în transformarea acestuia în ion de nitrat asimilabil.

În același timp, plantele pot absorbi din sol cantități excesive de ioni de nitrat. Aceasta este caracteristică în special în cazul solurilor puternic fertilizate în condiții de secetă. Nutrețurile ce conțin nitrat în cantități excesive sunt toxice pentru rumegătoare (bovine, oi). Plantele ce au niveluri ridicate de nitrat pot deveni potențial toxice pentru om când sunt folosite pentru însilozare (mărunțirea întregului material vegetal ajuns la maturitate parțială și fermentare în siloz). În condiții reducătoare ale procesului de fermentare, ionul nitrat din materialul însilozat poate fi redus la NO_2 gazos, toxic care se acumulează la niveluri ridicate

în siloz. În literatură există numeroase date privind accidente mortale datorate NO_2 acumulat în siloz.

Expresia „fixarea azotului” reprezintă procesul prin care azotul atmosferic este transformat în compuși cu azot accesibili plantelor. Ca urmare a activității omului, se ajunge la fixarea unei cantități de azot mai mare decât cea necesară. Din azotul fixat, în prezent cel din surse artificiale reprezintă 30-40%. Aceste surse includ azotul din îngrășămintele chimice, azotul fixat în timpul arderii combustibilului, legumele fixatoare de azot cultivate tot mai mult. O cauză majoră ar fi și efectul eliberării din stratul de ozon a N_2O care prin denitrificare devine azot fixat.

Bacterii fixatoare de azot există în nodulii rădăcinilor plantelor leguminoase și fac parte din genul *Rizobium*. Aceste bacterii pot exista independent, dar nu pot fixa azotul decât în simbioză cu plantele. În mod curios, nodulii rădăcinilor plantelor leguminoase conțin și o formă de hemoglobină care se pare că este implicată în procesul de fixare al azotului.

Creșterea intensivă a animalelor cuplată cu faptul că aceasta conduce la o cantitate de dejecții de 18 ori mai mare decât cea produsă de populație, conduce la un nivel ridicat al poluării apei, în special în regiunile rurale cu populație puțină. Cursurile de apă și rezervoarele din aceste zone sunt în mod frecvent la fel de poluate ca și cele din zonele cu populație densă și puternic industrializate.

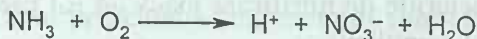
Tot în fermele de animale se poate să apară un pericol de poluare cu azot din furajare în cazul rumegătoarelor. Stomacul acestora este un mediu reducător (pE scăzut) și conține bacterii capabile să reducă ionul nitrat la ion nitrit care este toxic:



Originea celei mai mari părți de nitrat produs din reziduurile de furajare este azotul aminic prezent în produsele reziduuri. Aproximativ jumătate din azotul excretat de către rumegătoare este conținut în urină. O parte din acesta este azot proteic iar altă parte este fixat ca uree $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$. În prima treaptă a procesului de degradare, azotul aminic este probabil hidrolizat fie la amoniac, fie la ion de amoniu:



În continuare, printr-o reacție catalizată de microorganisme are loc procesul de oxidare la ion de nitrat:



Dar, în aceleași condiții o cantitate apreciabilă de azot rămâne sub formă de ion de amoniu. Acest ion, în majoritate este fixat puternic de către sol (se știe că solul este un bun schimbător cationic), iar o fracțiune mică este fixată ca ion neinterschimbabil în rețeaua cristalină a mineralelor argiloase. Deoarece ionul nitrat nu este puternic legat de sol, el este îndepărtat ușor din diferitele formațiuni ale solului de către apă.

Deși procentul de fosfor în materialul vegetal este relativ scăzut, el este un component esențial al plantelor. Fosforul, ca și azotul, înainte de a putea fi asimilat de către plante trebuie să fie prezent într-o formă anorganică simplă. În cazul fosforului, specia cea mai întâlnită este cea de ortofosfat. În domeniul de pH al majorității solurilor, speciile de ortofosfați predominante sunt $H_2PO_4^-$ și HPO_4^{2-} .

Ortofosfații sunt asimilați cel mai bine de către plante la pH în jur de neutru. Se pare că în solurile relativ acide, ionii ortofosfat sunt precipitați sau absorbiți de către specii de $Al(III)$ și $Fe(III)$. În solurile alcaline, ortofosfații pot reacționa cu carbonatul de calciu formând hidroxiapatită relativ insolubilă:



În general, datorită acestor reacții, puținul fosfor aplicat ca îngrășământ este extras din sol. Acest lucru este important atât din punctul de vedere al poluării apei cât și din cel al utilizării îngrășămintelor cu fosfor.

Potasiul este unul dintre cele mai abundente elemente prezente în crusta Pământului, el reprezentând 2,6%. Cu toate acestea, o cantitate mare din el nu este accesibilă ușor plantelor deoarece unii silicați, ca de exemplu leucit, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_3$, conțin potasiu dar legat puternic. Potasiul legat în argile este relativ mult mai accesibil plantelor.

Pentru creșterea plantelor se folosesc nivele ridicate de potasiu care activează unele enzime și joacă rol în balanța apei în plante. Potasiul este, de asemenea, esențial pentru unele transformări ale hidraților de carbon. Producția de cereale este în general mult mai redusă în solurile deficiente în potasiu. Pe măsură ce crește productivitatea cerealelor din sol sunt îndepărtate cantități tot mai mari de potasiu. Prin adaos la sol de îngrășăminte cu azot pentru a mări producția de cereale, pierderile de potasiu din sol cresc. Din acest motiv, potasiu poate deveni nutrient limitativ în solurile fertilizate puternic cu alți nutrienți.

3.9. ÎNGRĂȘĂMINTE

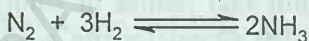
Un factor important al impactului antropogen asupra solului și ecosistemelor sale îl reprezintă folosirea îngrășămintelor de sinteză. Producția agricolă se realizează prin acumularea în biomasa plantelor a elementelor biogene preluate din sol. Din cauză că după strângerea recoltei în sol se reintroduc doar parțial elementele biogene extrase din el de către plante, apar perturbări în păstrarea ecosistemelor solului. Se știe că, nu toată cantitatea de îngrășăminte introdusă în sol ajunge până la plantele agricole, respectiv în straturile de unde a fost consumată, în special în humus, ci o parte importantă se pierde și ajunge în bazinele acvatice.

Deosebit de gravă este problema azotului și a îngrășămintelor cu azot. Dacă formele legate ale azotului sunt scoase din circuitul de substanțe cu o viteză mai mare decât viteza de formare a humusului, se produce secătuirea solului, ceea

ce duce la scăderea fertilității sale și la micșorarea stabilității împotriva eroziunii. Pe de altă parte, azotul este folosit neuniform de către plantele tinere în perioada de vegetație. Până la stadiul de formare al tufei, necesitățile de elemente biogene sunt mai mici decât în perioada de creștere a plantelor. În același timp, surplusul de îngrășăminte azotoase din sol are o acțiune negativă asupra plantelor (culcarea semănăturilor grâului de toamnă, scăderea recoltei, micșorarea procentului de semințe încolțite). Surplusul de azot din sol se acumulează în general sub formă de nitrați neasimilabili ca atare de către sol, dar spălat foarte ușor de apele din sol. Astfel, până la 40% din azotul în exces ajunge în apele subterane și în bazinele de apă din apropiere.

Îngrășămintele destinate semănăturilor conțin azot, fosfor și potasiu drept componente majore alături, în unele cazuri, de micronutrienții magneziu, sulfat. Îngrășămintele sunt desemnate prin numere, ca 6-12-8, ce indică procentul de azot (exprimat ca N, în cazul dat 6%), de fosfor exprimat ca P_2O_5 (în cazul dat 12%) și de potasiu exprimat ca K_2O (8%). Gunoiului de grajd, folosit ca îngrășământ îi corespund aproximativ cifrele 0,5-0,24-0,5. În plus, îngrășământul organic ca cel de mai sus trebuie să sufere o biodegradare pentru a elibera speciile anorganice simple (NO_3^- , $H_xPO_4^{x-3}$, K^+) asimilabile de către plante.

Industria de producere a îngrășămintelor cu azot reprezintă o sursă necontrolată de trecere a compușilor azotului în ecosistemele solului. La baza fabricării acestor îngrășăminte cu azot se află procesul Haber de obținere a amoniacului anhidru, prin combinarea azotului cu hidrogenul la 500° și 1 000 atm în prezența unui catalizator:



Amoniacul rezultat poate fi adăugat direct în sol, față de care are o afinitate puternică datorită solubilității sale în apă și formării ionului de amoniu:



Folosirea amoniacului gazos impune, datorită toxicității sale, folosirea unui echipament special. Din acest motiv este preferată soluția de amoniac 30% în apă, mult mai sigură. Aceasta se adaugă direct în apele de irigare.

Un îngrășământ cu azot obișnuit este azotatul de amoniu solid (conține 33,5% azot față de 82% în cazul amoniacului). Deși foarte potrivit pentru a fi aplicat pe sol, azotatul de amoniu, cere respectarea unor norme riguroase de protecția muncii și tehnica securității atât în procesul de fabricare cât și în cel de depozitare și stocare, deoarece este explosiv (poate servi chiar ca înlocuitor al dinamitei în construcții).

Ureea este îngrășământul cu azot preferat, mai ușor de fabricat și manipulat decât azotatul de amoniu:



Alți compuși folosiți ca îngrășăminte cu azot includ azotitul de sodiu (obținut pe scară mare din depozitele din Chile), azotatul de calciu, azotatul de potasiu, fosfatul de amoniu și sulfatul de amoniu. Nitrații metalelor alcaline au tendința de a produce alcalinizarea solului, în timp ce sulfatul de amoniu lasă reziduuri acide.

Pentru a evita dezavantajele îngrășămintelor cu azot „clasice”, în ceea ce privește poluarea biosferei, s-a trecut la folosirea îngrășămintelor granulare cu acțiune ideal programată. Granulele sunt acoperite cu o peliculă subțire de polietilenă care este distrusă treptat de către microorganismele solului. Umiditatea solului și substanțele dizolvate străbat încet porii mici ai peliculei de polietilenă. Prin reglarea grăsimii acesteia și a diametrului porilor este posibilă „programarea” timpului de acțiune al îngrășămintelor granulare. Aceasta, asigură concentrația elementelor biogene din zona radiculară a plantelor la nivelul optim cerut de necesitățile culturilor agricole în perioada de vegetație.

Un alt element indispensabil, ce trebuie asigurat solului este fosforul. Deși solul conține rezerve considerabile de fosfor – sub forma mineralului fluorapatită, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$, acesta nu este într-o formă accesibilă pentru plante. Din acest motiv fluorapatita se tratează frecvent cu acid fosforic sau sulfuric pentru a forma superfosfați care sunt mult mai solubili decât mineralele fosfat de origine:



Ca produs secundar la fabricarea superfosfaților se formează acid fluorhidric, care poate crea probleme de poluare a aerului. Fosfații de amoniu sunt îngrășăminte fosfatice excelente, foarte solubili. Cei lichizi constau din săruri de amoniu ale pirofosfatului, trifosfatului și cantități mici de anioni fosfat, înalt polimerizați, care în soluții apoase acționează foarte bine ca îngrășăminte fosfatice. Se pare că polifosfații au un avantaj suplimentar prin faptul că sunt agenți de chelatare ai fierului și ai altor ioni ai micronutrienților făcând prin aceasta metalele respective mult mai accesibile plantelor.

Raportul optim N:P:K în îngrășăminte se află între limitele 1:1:1 – 1:2:2,5. La un raport N:P < 1:1, în produse se acumulează formele reduse ale azotului, ceea ce duce la formarea nitrozaminelor. Deoarece solul nu posedă o sursă biologică de fosfor ca în cazul azotului, acesta trebuie completat în permanență sub formă de îngrășăminte minerale și mineral-organice.

Fosforul, ca și azotul, este folosit de către plante cu o intensitate diferită, dependent de specie și soi, de termenul de vegetație și de condițiile ecologice. Fosfații sunt puțin mobili în mediul solului, motiv pentru care trebuie introduși direct în sistemul radicular. Eficacitatea folosirii fosfatului din îngrășămintele minerale cu fosfor este mai mică decât la azot. Surplusul de fosfor nu este toxic

pentru organismele vii. Totuși, prin folosirea intensă a îngrășămintelor cu fosfor se produce o concentrare a fluorului și arsenului în produsele agricole. Superfosfatul comercializat ca îngrășământ conține până la 1,5% fluor care este inhibitor pentru un număr apreciabil de enzime. Concomitent cu superfosfatul aplicat, în sol se introduc între 30-300 mg arsen la fiecare hectar de teren arabil.

Concomitent cu tratarea solului cu îngrășăminte fosfatice se produce „fosforizarea” solului. Fosforul, fiind în stare fixată este inaccesibil pentru plante, astfel că, doar o parte din el este implicată în circuitul biochimic. De menționat că în jur de 5% din fosforul introdus în sol este antrenat în bazinele acvatice.

Mineralele cu fosfor sunt bogate în microelemente – bor, cupru, mangan, molibden, zinc – necesare creșterii plantelor. Din păcate în timpul procesării mineralelor pentru obținerea îngrășămintelor aceste microelemente se pierd.

În afară de azot și fosfor, pentru viața plantelor mai este necesar și potasiul, în special în perioada de început a dezvoltării lor. În perioada de după înflorire, potasiul este antrenat din nou în sol (fig. 3.9).

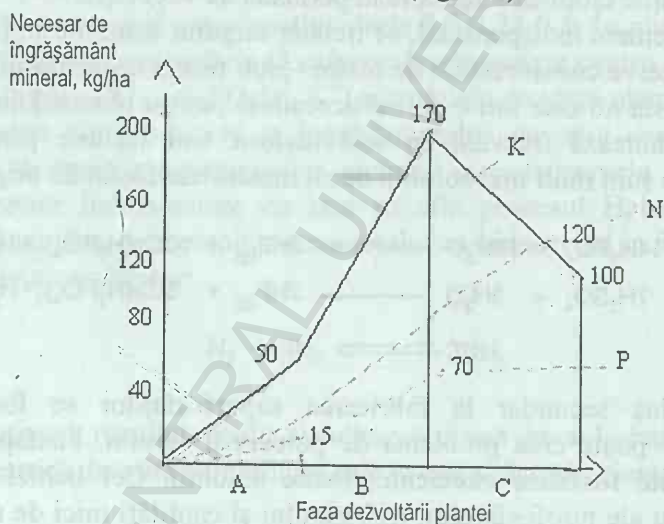


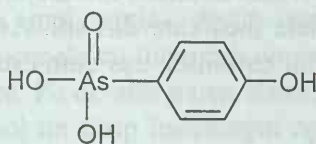
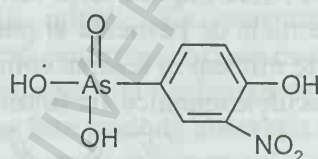
Fig. 3.9. Evoluția consumului de elemente biogene în cursul perioadei de vegetație (A – înfrățire, B – înflorire, C – coacere)

Deoarece sărurile de potasiu sunt foarte solubile în apă, cantitatea transferată în bazinele de apă învecinate este destul de mare. În sol există un echilibru între formele schimbabile și cele neschimbabile ale potasiului. Îngrășămintele cu potasiu (KNO_3 , K_2SO_4 , KCl) se folosesc atunci când rezervele de potasiu schimbabil din sol sunt mici (sub 200 kg/ha).

În paralel cu îngrășămintele minerale se folosesc intens și îngrășăminte organice (bălegar, turbă). În urma spălării substanțelor organice din sol în apă se produce o încălcare a barierei acvatice dintre om și sol. Se știe că în solul bogat în substanțe organice trăiesc multe microorganisme patogene. Ajungând în bazinele acvatice, datorită lipsei de hrană aceste microorganisme pier. Prin aceasta, concentrația de substanțe organice din mediul acvatic crește, astfel că se poate

dezvolta un factor de microorganisme provocatoare de boli. Este cunoscută epidemia de meningoencefalită, boală nouă din anii 1965. Boala a apărut la adolescenți după scăldări îndelungate în iazuri sau în râuri în zilele calde. Agentul provocator al acestei boli este *amiba* care trăiește în sol. Hrănindu-se cu bacterii, citele amibe trec în formă activă, se înmulțesc rapid în apă și devin periculoase.

În mod curent, în mediu apar poluanți din dejecțiile animalelor. Bălegarul vitelor are un conținut ridicat de oxigen și poate sărăci rapid apa de oxigen atunci când acesta ajunge în cursul apelor. Descompunerea produșilor rezultați de la animale poate produce azot anorganic care poate contamina apa cu nitrat, potențial toxic. În același timp dejecțiile animale pot elimina N_2O în atmosferă în urma degradării lor. Degradarea anaerobă a lor generează metan. Tot în dejecții, ale păsărilor de curte, au fost identificați produși cu arsen, nivelul acestuia putând ajunge la peste 40 mg/kg de arsen. Acesta provine din următorii doi compuși organici cu arsen:

acid *p*-arsanilicacid 3-nitro-4-hidroxifenil-aronic
(Roxarson)

care sunt administrați în hrana păsărilor pentru a controla *coccidiosa*, pentru a mări eficiența de utilizare a hranei, pentru a stimula producția de ouă. În ciuda faptului că cei doi produși sunt puțin toxici, speciile anorganice în care ei se descompun sunt relativ toxice.

3.10. PESTICIDELE ȘI REZIDUURILE ACESTORA ÎN SOL

Așa cum s-a menționat în subcapitolul 2.5.9, pesticidele se folosesc în lupta cu insectele dăunătoare, cu buruienile, cu multe boli ale plantelor agricole și ale pomilor. Adepții chimizării globale a agriculturii pun problema măririi cantității de pesticide folosite în scopul de a micșora pierderile producției agricole. În același timp, la fel de importantă este prevenirea poluării mediului ambiant și a produselor alimentare cu pesticide și cu produsele toxice ale transformării lor. Reziduurile de pesticide, în special cele organoclorurate, se acumulează în sol astfel încât concentrațiile maxime pot să ajungă chiar la 7-8 ppm în stratul arabil. Solul poate transmite pesticidele mediului sau unor plante unde pot rămâne chiar mulți ani de la aplicare.

Din cantitatea de pesticide aplicate, cea mai mare parte este îndepărtată de către factorii de mediu. Vântul împrăștie mai ales produsele aplicate sub formă de pulberi. Vântul ajunge să elimine până la 80% din produsele aplicate inițial, și tot vântul este un factor activ de volatilizare.

Ploaia este factorul cel mai important de îndepărtare a pesticidelor atât prin solubilizare cât și prin antrenare mecanică.

Pesticidele ajunse pe plante sau introduse în sol suferă reacții chimice și biochimice de transformare, fie la suprafața plantelor, fie în interiorul țesuturilor. Dacă reacțiile ce se produc la suprafața plantelor sunt mai rapide, cele biochimice și cele ce au loc în țesuturi sunt mai lente ceea ce face ca produșii să persiste timp îndelungat în sol respectiv în plante. Solul poate transmite pesticidele mediului sau unor plante unde pot rămâne chiar mulți ani de la aplicare. Pesticidele de pe sol sau din subsol sunt absorbite prin intermediul unor procese complexe ca: transfer de sarcină, schimb ionic, legături hidrofobe. Particulele solului, prin intermediul complexului argilo-humic, constituie un suport adsorbativ atât pentru pesticide cât și pentru unii din produșii lor de degradare, capacitatea adsorbivă fiind funcție de textura solului. Solurile argiloase bogate în materii organice păstrează mai bine substanțele pesticide.

Adsorbția fizică implică forțe van der Waals datorate interacțiunilor dipol-dipol între moleculele de pesticide și particulele încărcate din sol. Acest schimb de ioni este foarte eficient în legarea compușilor cationici, așa cum este ierbicidul paraquat de particulele anionice ale solului:



paraquat

Unele pesticide neutre prin protonare se transformă în cationii corespunzători fiind legați sub această formă. Alte posibilități de legare a pesticidelor din sol sunt formarea de legături de hidrogen. În unele cazuri un pesticid poate acționa ca un ligand ce coordonează metalele prezente în materia anorganică a solului. Un caz special îl reprezintă solurile nisipoase, irigate, de pe care reziduurile de pesticide ajung chiar în apele freatice, structura poroasă a acestuia favorizând drenajul și volatilizarea. Trecerea pesticidelor în apele subterane are loc împreună cu șuvoiul de apă ce se infiltrează. După câțiva ani de la utilizare, pesticidele pot fi descoperite în apa fântânilor la o adâncime mai mare de 50 m.

Adsorbția pesticidelor pe particulele coloidale ale solului se explică prin contribuția materiei organice – resturi alterate de organisme vegetale și animale. Un astfel de material, complexul argilo-humic nu este atât de polar ca și apa deoarece se poate implica limitat în legături de hidrogen și anume, numai în punctele favorizate de structura substituenților de pe lanțurile macromoleculare (de exemplu, grupe carboxilice, fenolice, hidroxilice). În același timp, el nu este atât de nepolar cum sunt hidrocarburile, deoarece conține foarte mult oxigen și relativ puțin azot. Se acceptă că acest material natural este constituit în mare parte din lanțuri organice răsucite în unități globulare, ghemuri care se prezintă ca straturi izolate ce acoperă solidele minerale. Materialul organic tinde să micșoreze suprafața hidrofobă expusă către soluția solului. Din acest motiv,

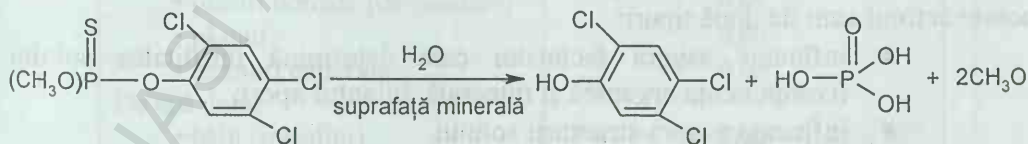
unitățile globulare se sparg determinând astfel apariția porilor. În acești „pori” ai acestor macromolecule flexibile pot pătrunde ușor sorbații nepolari, cum sunt în cazul dat pesticidele. Pătrunderea lor este de natură fizică, pesticidele fiind „dizolvate” în mediu nepolar pus la dispoziție de „materia organică”. Procesul poate fi considerat o adsorbție; până la 80% din pesticide sunt adsorbite de humus și explică persistența îndelungată a pesticidelor în sol sau în sedimentele acvatică. Pentru a mări capacitatea de sorbție a rocilor din sol, în ceea ce privește pesticidele, trebuie intensificată humificarea stratului argilos al solului. Aceasta va împiedica migrarea pesticidelor și a produșilor de degradare în bazinele acvatică. În acest scop se folosesc turba, cărbunele brun, ligninele.

Persistența pesticidelor depinde mult de structura chimică a acestora. Compușii organofosforici sunt descompuși de către organismele din sol într-un timp scurt (zile sau luni), în timp ce alte grupe ca insecticidele organoclorurate au o remanență mai mare uneori de până la 5 ani. Un alt neajuns este faptul că prin procesul biodegradării, pesticidele sunt transformate uneori în compuși intermediari mai toxici decât compușii inițiali. S-a constatat că legumele rădăcinoase și cele cu tuberculi concentrează cantitatea cea mai mare de produși de biodegradare. Pe de altă parte, datorită rezistenței la biodegradare, pesticidele pot rămâne în sol un timp îndelungat ceea ce face posibilă absorbția de către plante, ca substanțe inițiale sau ca intermediari, nu numai în momentul tratării solului sau imediat după aceasta ci și după o perioadă mai mare.

Principalele căi prin care pesticidele sunt degradate pe/sau în sol sunt:

- degradarea chimică;
- degradarea fotochimică;
- biodegradarea.

Lucrând pe sisteme experimentale de sol și argile, sterilizate pentru a anula orice activitate biochimică, s-a demonstrat că de exemplu, argilele catalizează hidroliza *o,o*-dimetil-*o*-2,4,5-triclor fenil tiofosfatului (Ronel, Trolen, Etrolen sau Triclorometafos), hidroliza producându-se datorită grupărilor -OH de la suprafața minerală a argilelor:



Degradările fotochimice implică absorbția luminii, inclusiv a radiațiilor ultraviolete de către speciile chimice. În mod frecvent în cazul pesticidelor, în urma acestor reacții se formează izomeri. Multe din reacțiile fotochimice ale pesticidelor pe suprafața solului sau a plantelor rămân încă subiectul unor speculații în domeniu.

Numeroase microorganisme joacă un rol important în biodegradarea pesticidelor în afara insectelor, rămelor, plantelor din sol. În subcapitolul 2.3 au fost date exemple de microorganisme care mediază degradarea speciilor organice.

Rizosfera reprezintă acel strat al solului în care rădăcinile plantelor sunt în special active. Acest strat are o importanță deosebită pentru sol în legătură cu biodegradarea rezidiilor. În această zonă dezvoltarea biomasei este influențată puternic de sistemul radicular al plantelor și de microorganismele asociate cu rădăcinile plantelor. Concentrația biomasei pe unitatea de volum este cam de 10 ori mai mare decât concentrația acesteia în celelalte straturi ale solului. Populația variază funcție de caracteristicile solului, ale plantelor și rădăcinilor acestora, de conținutul de umiditate, de expunerea la oxigen. Dacă această zonă a solului este expusă acțiunii poluanților, își fac apariția microorganisme adaptate pentru degradarea acestora.

Plantele și microorganismele din rizosferă se află în relații sinergistice puternice, de care beneficiază planta și dă posibilitatea ca să existe o populație ridicată de microorganisme proprii rizosferei. Celulele epidermice eliminate din rădăcini în urma creșterii, hidrației de carbon, aminoacizii, mucilagiile lubrifiante de creștere secretate de rădăcini, constituie în bloc nutrienți pentru creșterea și dezvoltarea microorganismelor.

A fost demonstrată biodegradarea în rizosferă a numeroase ierbicide și insecticide aplicate în culturile de cereale: ierbicide de tip 2-4-D, paration, carbofuran, atrazină, drazinon, hidrocarburi volatile alchil-aromatice, clorocarbon și agenți activi de suprafață.

3.11. EROZIUNEA ȘI DEGRADAREA SOLULUI

Solul este o resursă naturală, relativ fragilă care poate fi pierdută prin eroziune sau poate suferi procese de degradare în urma cărora un timp relativ îndelungat să nu mai poată fi folosit ca suport pentru cultivare.

Agricultura contemporană este factorul principal de acțiune asupra ecosistemelor solului. Diversele acțiuni antropogene ce se exercită asupra solului sunt cu mult mai vaste decât asupra celorlalte componente ale biosferei. În mare, aceste acțiuni sunt de două tipuri:

- influențe asupra factorilor care determină fertilitatea solului (componența organică și minerală, bilanțul apei);
- influența asupra structurii solului.

Proprietățile solului și în consecință susceptibilitatea sa la eroziune sunt puternic afectate de practicile de cultivare a căror obiect este solul. **Deșertificarea** solului se referă la procesele asociate cu seceta (uscăciunea) și pierderea fertilității prin care solul devine incapabil pentru a asigura creșterea unei vegetații semnificative cantitativ. Deșertificarea cauzată de activitățile umane este o problemă globală ce se produce în diferite regiuni ale lumii, din Argentina la Sahara, din Uzbekistan până în sud-vestul Americii, în Siria, în Mali.

Deșertificarea implică un număr mare de factori cu care se află în corelare directă, factori ce includ eroziunea, variații ale climatului, disponibilitatea apei, pierderea fertilității, pierderea humusului, deteriorarea proprietăților chimice ale solului.

Încălcarea bilanțului de apă este unul dintre cei mai importanți factori antropogeni de acțiune asupra solului. Aceasta se produce de obicei prin tăierea pădurilor, irigare și alte acțiuni care micșorează stabilitatea solului.

Tăierea pădurilor, respectiv defrișarea pădurilor tropicale este deosebit de acută în zilele noastre (de notat că singurele păduri tropicale virgine care au mai rămas pe Terra sunt cele din America Latină, cele africane și asiatice fiind practic distruse). În pădurile tropicale trăiesc cele mai multe specii de plante și animale cunoscute. În plus, față de dispariția acestora, despăduririle cauzează deteriorări aproape ireversibile ale solului prin eroziune și pierderea nutrienților.

Dacă în jurul anului 1950 suprafețele acoperite cu păduri reprezentau 33% din uscat, în jurul anilor 1980 ponderea era de numai 20% din uscat. Reducerea suprafeței pădurilor cu 40% echivalează cu reducerea consumului de CO_2 cu $68 \cdot 10^9$ t/an, adică de aproape 3 ori cantitatea de CO_2 produsă anual prin ardere.

Înlocuirea pădurilor cu teren agricol duce la o scădere importantă a producției de substanță organică prin fotosinteză, **numită producție primară netă**, adică consumarea dioxidului de carbon și producerea de oxigen. De notat că, producția primară, masă pe unitatea de timp și de suprafață, depinde atât de fluxul luminos pe care îl primește sistemul cât și de natura acestuia din urmă. Dacă în cazul oxigenului, o reducere cu câteva sutimi de procente nu reprezintă practic o modificare importantă din punct de vedere ecologic, în cazul dioxidului de carbon, aceeași creștere poate însemna modificarea climei pe întreg globul (efectul de seră). Plantele care compun *fitosfera* au un rol hotărâtor asupra producției primare (tabelul 3.3), indiferent dacă acestea aparțin unor ecosisteme terestre, marine sau de apă dulce.

Tabelul 3.3

Producția primară a unor ecosisteme

Ecosistemul	Producția primară netă ($\text{kg/m}^2/\text{an}$)
Terestru	
• păduri tropicale umede	2,80
• păduri de foioase	1,00
• păduri boreale (de conifere)	0,65
• pășuni	0,80
• terenuri cultivate	0,05
De apă dulce	
• bălți (mlaștini)	2,00
• lacuri, râuri	0,50
Marin	
• largul oceanului	0,13
• platforma continentală	0,36
• zone cu curenți de convecție	0,50
• recifi	2,00
• estuare	1,80

Cele mai active sunt pădurile tropicale urmate de bălțile de apă dulce și de recifii marini. Urmează apoi estuarele cu valori apropiate de acestea. La jumătate ca producție primară se situează pădurile de foioase și cele de conifere. Producția primară a terenurilor cultivate reprezintă abia a 20-a parte din cea a pădurilor de foioase și mai puțin de a 50-a parte din cea a pădurilor tropicale.

O altă cauză a degradării solurilor sunt pierderile mari de apă prin filtrare, construcția canalelor de irigare în pământ fără hidroizolație, consumarea necontrolată a apei, irigarea cu apă mineralizată, irigare fără drenaj.

Nerespectarea unor măsuri de apărare a solului, irigarea agricolă poate avea urmări negative. La irigarea cernoziomurilor se produce redistribuirea *humusului* prin profilul (straturile) solului, se schimbă conținutul calitativ al substanțelor din humus și în final are loc înrăutățirea proprietăților hidrofobice ale cernoziomurilor.

Prin încălcarea regulilor de construcție sau de exploatare a sistemelor de irigare, se poate produce salinizarea secundară, mlăștinirea pământurilor, degradarea solurilor.

Salinizarea secundară reprezintă procesul de acumulare a sărurilor dăunătoare plantelor (Na_2SO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl etc.) în straturile superioare ale solului, în depresiunile fără scurgere. Acest proces, ce însoțește irigarea agricolă, transformă anual, în diferite țări ale lumii, sute de mii de hectare de pământuri irigate în pământuri sterile. În țara noastră peste 600 000 ha sunt afectate ca urmare a salinizării și solonetizării solului. Dacă salinizarea este un proces de acumulare sau reținere a sărurilor solubile în sol, solonețizarea, respectiv *solonețul* este reprezentat de grupa de soluri intrazonale caracteristice printr-un conținut de sodiu. Solonețul se formează în condițiile unui climat semiumed, semiacid sau arid, prin desalinizarea soloneecurilor sau sub influența apelor subterane bogate în sodiu. Fertilitatea solonețului este foarte scăzută, terenurile respective fiind folosite ca pășuni cu o slabă valoare furajeră.

Prevenirea sărăturilor secundare a solurilor datorită creșterii conținutului de săruri solubile, se poate realiza prin asigurarea bunei funcționări a sistemului de desecare – drenaj, pentru a favoriza circulația descendentă a solurilor saline și îndepărtarea din sol a sărurilor solubile, odată cu apele de evacuare; de asemenea, prevenirea sărăturării secundare se poate realiza prin irigații de spălare, în partea a doua a perioadei de vegetație, atunci când, în anumite puncte ale terenului, conținutul de săruri pe profilul solului depășește limitele normale. Deosebit de periculoasă este salinizarea livezilor. Aceasta determină schimbarea bruscă a pH-ului soluției solului (crește până la 9-11), mărește labilitatea substanței organice, agravează starea structurală a solurilor.

La irigarea prin metoda scurgerii pe suprafață, viteza de ridicare a nivelului apelor subterane ajunge la 1 m/an, prin irigarea sub formă de ploaie la 0,3-0,7 m/an. Deci prin folosirea primului tip după 8-10 ani, apele subterane se vor ridica până la nivelul critic de 1,5-2,5 m determinând salinizarea sau mlăștinirea solurilor.

Concentrația sărurilor din apele de irigare nu trebuie să depășească 1 g/L. Apa de râu conține între 0,2-0,3 g săruri/L. În apele de irigare nu trebuie să fie prezent carbonatul de sodiu.

Procesul de eroziune a solurilor se produce sub acțiunea comună a apei și vântului (eroziune de apă și eroziune de sol). Eroziunea reprezintă distrugerea și mărirea solurilor și a rocilor moi. În urma acestui proces, din sol sunt îndepărtate substanțele biogene cu P, K, N, Ca, Mg într-o cantitate mult mai mare decât cea care se introduce cu îngrășămintele, concomitent cu distrugerea structurii solului.

Gradul de eroziune (cea antropogenă se produce mult mai rapid comparativ cu cea naturală), depinde de caracterul rocilor ce formează solul, de tipul și structura acestuia, de gradul de acoperire vegetală. În solul îmbogățit cu substanțe organice și în cel structurat, scurgerile de suprafață trec mai ușor în scurgeri interne și eroziunea se manifestă mai puțin efectiv. După îndepărtarea prin spălare a stratului de la suprafață, structurat și îmbogățit cu humus, se dezgolesc straturile ale căror caracteristici de higroscopicitate și rezistență la acțiunea de spălare a apei sunt mai reduse.

Eroziunea de vânt a solurilor, numită și **deflația solurilor** este caracteristică pentru zonele cu temperatură ridicată și umiditate scăzută. La acest tip de eroziune contribuie seceta combinată cu vânturi puternice. O furtună de praf poate spulbera până la 20 cm din stratul solului împreună cu semănăturile. Deflația este un proces care distruge solul încet dar sigur.

Ca metode de luptă cu eroziunea solurilor amintim:

- reținerea pe câmpuri a apelor de ploaie și a celor provenite din topirea zăpezilor;
- agricultura de conservare ce folosește metode naturale ca semănarea plantelor multianuale, învelișul natural îndesit, rotația culturilor. Cultivarea plantelor perene, învelișul vegetal al acestora, întărește solul cu sistemul lor radicular, formează pori suplimentari și determină în parte trecerea scurgerilor de suprafață ale solului în scurgeri interne. Vegetația îmbogățește solul cu substanțe organice, îl structurează, îl apără de acțiunea mecanică a picăturilor de ploaie și micșorează viteza scurgerilor de suprafață. Din păcate plantele rezultate din cereale perene nu dau producții satisfăcătoare cantitativ. Cei mai eficienți în stoparea coroziunii solului s-au dovedit copacii;
- folosirea de polimeri formatori de structură și a agenților de fixare a solului. Învelișurile polimerice trebuie să fie destul de poroase, permeabile pentru rădăcinile plantelor și să nu conțină substanțe toxice;
- lucrări de modificare a conturului solului, în particular terasare, construcție de canale pentru apă, a rezervoarelor pentru apă, drenarea apelor subterane etc.;

- lucrări de reîmpădurire și control al pericolelor, riscurilor;
- aplicarea ingineriei genetice, a „chimiei verzi” și a agriculturii susținute. Acestea se bazează pe biomimetizare prin care umanitatea încearcă să mimeze sisteme naturale de viață.

3.11.1. Chimia verde și agricultura „susținută”

Această apropiere biomimetică înseamnă de exemplu înlocuirea pesticidelor de sinteză cu biopesticide ce provin din surse naturale cum sunt plantele sau bacteriile. Astfel, unele substanțe ca *Clostridium botulinum* din bacteriile botulinice sau ricina din semințele de ricin sunt dintre cele mai toxice substanțe cunoscute. Atunci când materialul genetic a fost introdus în plante există posibilitatea ca materialul să treacă în specii sălbatice, ca buruienile, cu consecințe neașteptate. Cele 3 categorii majore de biopesticide sunt următoarele:

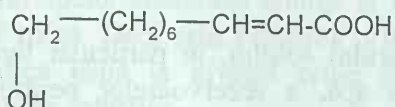
- pesticide microbiene formate de microorganisme cum ar fi celulele bacteriei *Bacillus thuringiensis* producătoare de insecticide;
- substanțe de protecție încorporate în plante cum ar fi plantele rezultate prin inginerie genetică producătoare de insecticide ca cele produse de către *Bacillus thuringiensis*;
- pesticide biochimice care controlează dăunătorii prin efecte netoxice; din această categorie fac parte „atractanții” care mimează și interacționează în activitatea reproducătoare a insectelor.

Cele mai importante avantaje ale biopesticidelor privesc toxicitatea care, în general, este mai scăzută decât cea a pesticidelor convenționale, specificitate ridicată față de dăunătorii țintă, eficiența la doze foarte reduse, descompunere rapidă.

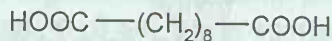
O abordare biomimetică promițătoare o dă folosirea pentru combaterea dăunătorilor, alături de pesticidele produse natural, a feromonilor.

Feromonii sunt substanțe produse de insecte cu rol de a indica și prezența altor indivizi din aceeași specie. Feromonii sunt percepuți de reprezentanții sexului opus sau ai comunității cu ajutorul mirosului. În cazul albinelor, prin intermediul feromonilor sunt reglate atracția albinelor tinere, inhibarea dezvoltării ovarelor la albinele lucrătoare și suprimarea activității de construire a celulelor în cazul reginei.

Glandele mandibulare ale albinelor lucrătoare secretă următorii doi hormoni:

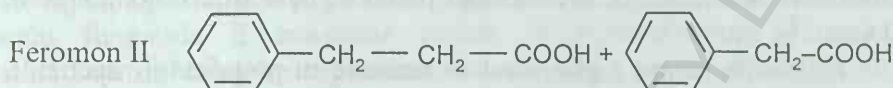
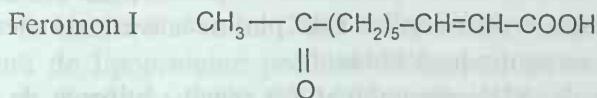


Acid 10-hidroxi-decen-2-trans-oic



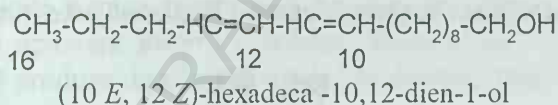
acid sebacic

Produsul glandei mandibulare a reginei tinere, numit *feromon I*, este definit de parfumul regal *feromon II*, produs de o regină mai bătrână și care este un amestec de acid β -fenil-propionic și acid fenilacetic.



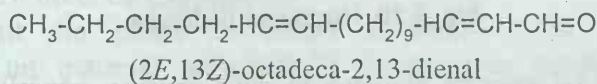
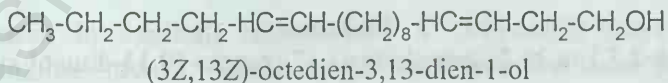
Prin intermediul celor doi feromoni sunt reglate atracția albinelor tinere, inhibarea dezvoltării organelor la albinele lucrătoare și suprimarea activității de construire a celulelor în cazul reginei. Cât timp primesc feromonul I, albinele hrănesc larvele în mod normal. Dacă regina moare sau familia este prea mare și feromonul nu mai ajunge, se începe hrănirea larvelor cu lăptișor de matcă ceea ce determină apariția unei noi mătci și apoi roirea. Adaosul de feromon I împiedică roirea.

Bombyx mori secretă prin intermediul glandelor odorifere o substanță de atracție sexuală care este un alcool superior cu două duble legături conjugate. Una din dublele legături este izomer *trans* iar cealaltă este izomer *cis*:



Alternanța și configurația sterică a dublelor legături sunt importante pentru acțiunea biologică a acestei substanțe.

În permanență se evidențiază existența a noi feromoni sexuali produși de glandele femelelor. Astfel la molie (hornet motr.) *Seria apiformis* au fost identificați ca feromoni un alcadienol respectiv un alcadienal cu câte 18 atomi de carbon în moleculă.



Raportul celor doi este de 2:3. Deși compuși individuali nu manifestă efect de atragere; un amestec 2:3 s-a dovedit deosebit de activ în testările efectuate în câmp deschis.

Unii feromoni sunt compuși relativ simpli, ca de exemplu salicilatul de metil folosit în cazul unor plante infestate cu afide. Compusul este un antiafrodisiac secretat de masculii afidelor în timpul contactului făcând femelele neatractive pentru alți masculi. Eliberarea acestei substanțe în vecinătatea culturilor infestate cu afide interferează cu procesul de reproducție al acestora.

O altă cale de folosire a feromonilor este plasarea acestor materiale în cantități sub 50 mg în trape ce conțin insecticide.

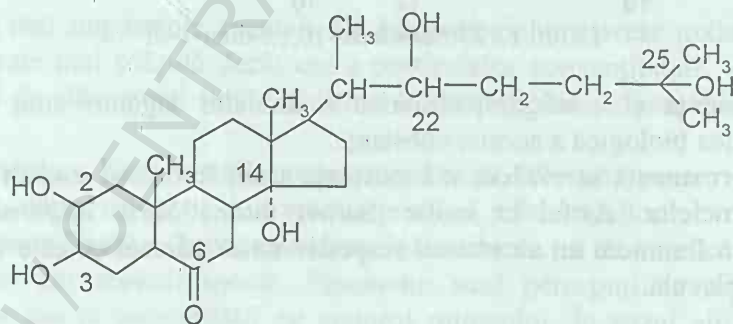
Astăzi, prin tehnici de ADN recombinat s-a reușit obținerea de drojdii producătoare de feromoni. Prin aceasta prețul de cost al feromonilor se reduce în mod semnificativ.

Eforturile pentru a găsi produse naturale cu proprietăți insecticide au fost încununate de succes. Un exemplu îl constituie familia de proteine, selectivă față de diverse insecte dăunătoare, produsă de tulpini de *Bacillus thuringiensis* (Bt). Acestea distrug larvele insectelor producând deteriorarea tractului lor digestiv fără să manifeste o toxicitate semnificativă față de celelalte organisme.

Alt pesticid natural, comercializat sub numele de Spinosad este produs de către bacteria *Saccaropolxspora spinosa*. Este neurotoxic pentru insectele dăunătoare care afectează un număr mare de insecte ce atacă fructele, vegetalele, pomii, bumbacul. Spinosad este un produs nevolatil, nebioacumulabil, cu toxicitate redusă față de mamifere.

Alte pesticide naturale sunt Confirm, o diacilhidrazină care mimează acțiunea hormonului ecdizona secretat de glanda prototoracică.

Hormonul secretat de glanda protoracică a fost obținut în stare pură și cristalizată. Structural acest hormon, denumit Ecdizonă este înrudit cu steroizii.



Ecdizona

6-ceto-2,3,14 α ,22,25-pentahidroxi-17-izoocto-10,13-dimetil-steran

Fig. 3.10. Hormonul Ecdizona

Hormonul își exercită acțiunea în două sensuri: năpârlirea larvară și în sensul împupării inducând în epidermă modificările corespunzătoare acestor stări fiziologice.

Factorul care determină sensul acțiunii ecdizonei este un alt hormon secretat de corpora allata, denumit *hormonul juvenil* sau *hormonul larvar*. Se pare

că hormonul juvenil este un amestec de farnezol și farnezan, un alcool și aldehida corespunzătoare.

Prin ingerare de Confirm insectele mor prin dehidratare și înfometare. Un alt insecticid natural care operează prin același mecanism este Azadirachtina care este extrasă din sămburii *Neem Tree*.

O cucerire a anilor 2003 o reprezintă fungicidele din surse naturale cu structură de lipoproteine produse de bacterii găsite în livezile californiene. O specie de *Bacillus subtilis* QST-713 produce un amestec de peste 30 lipoproteine, ca de exemplu, agrastatin A (fig. 3.11). Avantajele acestui amestec (Serenada) cu proprietăți fungicide îl constituie rapida biodegradabilitate și toxicitatea neglijabilă față de celelalte organisme. Componentii activi ai fungicidului se produc în urma fermentației materialelor naturale.

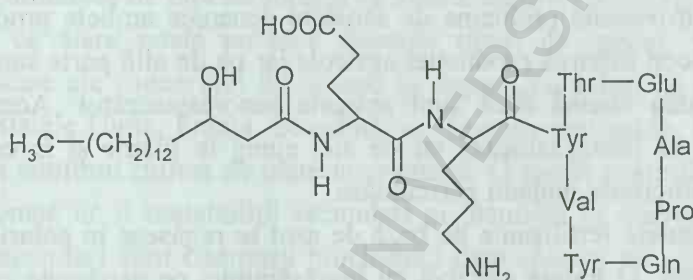
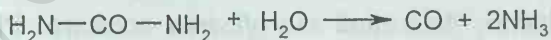


Fig. 3.11. Agrastatin A

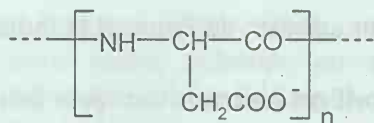
O posibilitate pentru combaterea bolilor plantelor o constituie activarea mecanismelor de apă-sare proprii plantelor. Succese au fost obținute cu unele proteine (Harpin) produse de către *Erwinia amylovora*, agent bacterian al mărului merelor și perelor.

„Chimia verde” este aplicabilă și în cazul îngrășămintelor. Cel mai folosit îngrășământ cu azot este ureea. Din păcate, problemele ridicate de aceasta sunt legate de eliberarea de amoniac și pierderea a aproximativ 30% din azotul său în urma hidrolizei biologice:



Aplicarea în cantități relativ mici a N-(n-butil)-tiofosforic triamidei, inhibitor al enzimei urează, reduce reacția de hidroliză a ureei și totodată crește eficiența utilizării ureei ca îngrășământ.

Interesant din punct de vedere structural și al acțiunii sale este poliaspartatul, un material polielectrolit format prin condensare, urmată de tratament cu baze a aminoacidului natural – acid aspartic. Acest polielectrolit, conține un număr de grupări carboxil. Este eficient în stimularea creșterii plante-



lor crescând fertilitatea și micșorând prin aceasta cantitatea de îngrășăminte ce trebuie aplicate. Acest material are avantajul că provine din surse biologice și este biodegradabil.

3.11.2. Agricultură și poluarea

Poluarea periculoasă, cea mai des întâlnită, este cea cu produși chimici folosiți în agricultură – pesticide și îngrășăminte. Această poluare este una dintre cele mai controversate probleme de sănătate deoarece ambele produse, pe de o parte, au ca scop mărirea producției agricole iar pe de altă parte sunt periculoase pentru sănătatea umană dacă sunt aplicate necorespunzător. Aceste substanțe ajunse în sol se înmagazinează iar de aici ajung în plante și în corpul omului producând numeroase maladii periculoase.

Substanțele fertilizante pe bază de azot se regăsesc în solurile tratate sub formă de nitrați. O tratare abuzivă cu îngrășăminte, ce depășește capacitatea de asimilare a plantelor determină fie migrarea nitraților în straturile de apă subterană, fie înglobarea acestora în plantele cultivate, în special în rădăcinoase.

Deși nitrații ca atare nu sunt toxici pentru oameni, ei devin toxici prin transformare în nitriți. În cavitatea bucală, sub acțiunea bacteriilor din salivă, respectiv în stomac, datorită mediului puternic acid, $\text{pH} = 1,4$, nitrații se transformă în nitriți și apoi în nitrozamine cancerigene. În plus, nitrozaminele transferă hemoglobina (Hmg-O_2) în methemoglobină (Hmg-CO) care este cauza apariției simptomelor de cianoză.

Azotul din îngrășăminte ajuns în urma spălării sale din sol în apele naturale – râuri, lacuri, determină *eutrofizarea* acestora. Plantele foarte bine „hrănite” proliferază în mod anormal. Același efect de eutrofizare îl au și îngrășămintele cu fosfor. Nitrantii abundenți în mediile acvatice joacă rol de „superîngrășăminte” mărind puterea nutritivă a apei. Ei favorizează dezvoltarea algelor albastru-verzui care fixează CO_2 și N_2 atmosferic, în prezența luminii și contribuie la îmbogățirea excesivă a apelor cu materie organică. În același timp, concomitent cu dezvoltarea peste măsură a plantelor acvatice și algelor, unele forme de viață din aceste ape sunt eliminate.

Potasiul din îngrășăminte migrează în sol foarte încet și nu are o acțiune nefavorabilă asupra capacității de autoepurare a acestuia. În schimb, anionul de

clor, propriu acestor îngrășăminte, cu potasiu determină o salinizare artificială a solurilor.

Despre poluarea solului cu pesticide și compuși de transformare ai acestora s-a discutat în subcapitolul 3.10.

O altă sursă posibilă de contaminare rezultă prin reciclarea reziduurilor industriale ca îngrășăminte. La nivelul anilor 1990 s-a apreciat că în jur de 25 milioane kg/an de reziduuri potențial toxice au fost folosite la prepararea îngrășămintelor care conțineau nivele ridicate de arsen, cadmiu, plumb, materiale radioactive și dioxine. O sursă potențială de poluare cu metale grele prin îngrășăminte este cenușa de furnal de la reciclarea fierului vechi. Aceste îngrășăminte urmăresc de fapt asigurarea cu zinc a solurilor deficiente.

Solul ca atare poate produce anumite tipuri de cancer. S-au raportat incidente ridicate ale cancerului de stomac în regiuni cu soluri de tipuri diferite din Olanda, Statele Unite, Franța, Scandinavia. Acestea sunt acide, frecvent pline de apă, cu un conținut ridicat de materie organică. O cauză posibilă pentru acest cancer de stomac ar fi metaboliții secundari ai plantelor și microorganismelor. Metaboliții secundari sunt compuși biochimici care aparent nu sunt utilizați de către organisme care îi produc. S-a emis ipoteza că ei se formează din precursorii metaboliților primari atunci când metaboliții primari se acumulează în concentrații excesive.

Din păcate, cercetărilor legate de asigurarea unui mediu exterior, inclusiv sol, sănătos li se acordă un fond de timp și bani mult mai redus prin comparație cu studiile legate de produsele și productivitatea acestuia.

Capitolul 4

CHIMIA ATMOSFEREI

4.1. COMPOZIȚIA ATMOSFEREI

Atmosfera este învelișul aerian al Pământului ce reprezintă aproximativ a milioana parte a masei Pământului. Excluzând apa, aerul atmosferic are următoarea compoziție în volume: 78,1% azot, 21,0% oxigen, 0,9% argon și 0,03% dioxid de carbon. Normal aerul are un conținut de 1-3% vapori de apă în volum. În plus, aerul conține un număr de gaze în urme la un nivel sub 0,002% care includ neon, heliu, metan, cripton, oxid de azot, hidrogen, xenon, dioxid de sulf, ozon, dioxid de azot, amoniac și monoxid de carbon (tabelul 4.1).

Tabelul 4.1.

Principalele gaze în urme din atmosferă, în aer uscat, în apropiere de nivelul solului

Gaz sau specie	Procent în volum	Sursa majoră	Mod de îndepărtare din atmosferă
CH ₄	$1,6 \cdot 10^{-4}$	Biogenă ^b	Fotochimică
CO	$\sim 1,2 \cdot 10^{-5}$	Fotochimică, activități antropogene	Fotochimică
N ₂ O	$3 \cdot 10^{-5}$	Biogenic	Fotochimică
NO _x ^d	$10^{-10} - 10^{-6}$	Fotochimică, fulgere, activitate antropogenă	Fotochimică
HNO ₃	$10^{-9} - 10^{-7}$	Fotochimică	Spălare de către precipitații
NH ₃	$10^{-8} - 10^{-7}$	Biogenă	Fotochimică, spălare de către precipitații
H ₂	$5 \cdot 10^{-5}$	Biogenă, fotochimică	Fotochimică
H ₂ O ₂	$10^{-8} - 10^{-6}$	Fotochimică	Spălare de către precipitații
HO• ^e	$10^{-13} - 10^{-10}$	Fotochimică	Fotochimică
HO ₂ • ^e	$10^{-11} - 10^{-9}$	Fotochimică	Fotochimică
H ₂ CO	$10^{-8} - 10^{-7}$	Fotochimică	Fotochimică
CS ₂	$10^{-9} - 10^{-8}$	Activitate antropogenă, biogenă	Fotochimică
OCS	10^{-8}	Activitate antropogenă, biogenă, fotochimică	Fotochimică
SO ₂	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	Activitate antropogenă, fotochimică, vulcanică	Fotochimică
CCl ₂ F ₂ ^f	$2,8 \cdot 10^{-5}$	Activitate antropogenă	Fotochimică
H ₃ CCCl ₃ ^g	$\sim 1 \cdot 10^{-8}$	Activitate antropogenă	Fotochimică

a – nivele în absența unei poluări intense;

b – din surse biologice;

c – din activitatea oamenilor;

d – suma NO , NO_2 și NO_3 din care NO_3 este specia reactivă majoră din atmosferă noaptea;

e – specii reactive de radicali liberi având un electron neîmperecheat; specii cu viață scurtă a căror concentrație devine mult mai scăzută noaptea;

f – un clorofluorocarbon, Freon – 12;

g – metilcloroform.

Aerul este considerat pur atunci când nu conține decât acele substanțe care intră în compoziția sa naturală și în proporția menționată. S-a demonstrat că mărirea concentrației unor gaze care intră în compoziția normală a aerului (dioxid de carbon, ozon) reprezintă un indiciu al poluării de origine artificială. Atmosfera este formată din mai multe straturi (vezi 1.1.2) cu proprietăți fizice, chimice și dinamice diferite. Limita sa superioară, unde are loc dispersarea gazelor în spațiul interplanetar, se află la o înălțime de aproximativ 1000 km deasupra nivelului mării.

Aerul atmosferic este unul din factorii de mediu greu de controlat deoarece poluanții odată ajunși în atmosferă se dispersează rapid și practic nu mai pot fi captați pentru a fi epurați, tratați. Din acest motiv este foarte important ca acești poluanți să fie captați și tratați la sol.

4.1.1. Oxizii gazeși din atmosferă

Oxizii carbonului, sulfului și azotului sunt constituenți ai atmosferei și poluanți la concentrații ridicate. Dintre aceștia, cel mai abundent este dioxidul de carbon (tabelul 4.2). Acesta este un component natural al atmosferei și este necesar pentru creșterea plantelor.

Tabelul 4.2.

Emisiile globale de gaze în atmosferă

Tip de gaz	Emisia globală (în 10^6 t/an)		Părți în volum (în ppm)		Raport emisii globale antropogene/ emisii naturale (A/N)	Raport în părți de volum în aer curat/aer impurificat în zonele cu aer curat și impurificat (V/R)
	Naturală (N)	Antropogenă (A)	Aer curat (R)	Aer impurificat (V)		
CO_2	600000	22000	320	400	0,037	1,25
CO	920	1490	0,1	60	1,62	600
CH_4	1600	50	1,5	2,5	0,031	1,70
Hidrocarburi	2600	90	0,1	10	0,035	100
SO_2	155	200	0,0002	0,2	1,3	1000

* altele decât metan

Pământul primește de la Soare radiație electromagnetică cu maximum de energie la 500 nm, în domeniul vizibil al spectrului și radiază căldură sub formă de radiații infraroșii cu maximum la 11 000 nm. Doar o mică parte din energia emisă de suprafața terestră trece prin atmosferă și se reflectă în cosmos.

Dioxidul de carbon împreună cu vaporii de apă sunt responsabili în principal de absorbția energiei infraroșii reemisă de către Pământ, fapt care determină încălzirea suplimentară a aerului. Există evidențe că modificările nivelului de dioxid de carbon în atmosferă pot schimba în sens negativ climatul Terrei prin efectul de seră, energia termică absorbită de atmosferă este dirijată din nou spre suprafața terestră. Cantitatea de dioxid de carbon din atmosferă este în continuă creștere. Față de nivelul anilor 2000 când cantitatea de dioxid de carbon era de 360 ppm/volum, se apreciază o creștere de 1 ppm/an (fig. 4.1). Această creștere se datorează în principal activităților antropogene. Creșterea, raportată pe cap de locuitor este mai mare în țările puternic industrializate. Este de așteptat ca în viitor, țări cu populație mare (China, India) să contribuie cu cantități suplimentare de dioxid de carbon în atmosferă.

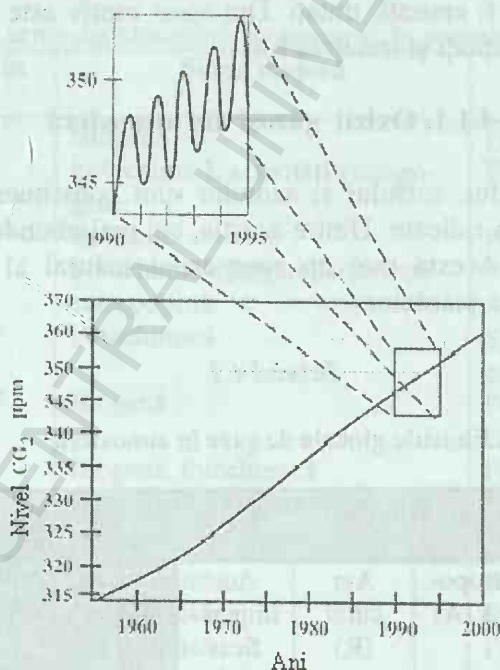


Fig. 4.1. Variația nivelului de dioxid de carbon în emisfera nordică în perioada 1955 – 2000 (după Stanley E. Manahan)

Cel mai important factor care determină creșterea cantității de dioxid de carbon din atmosferă o constituie utilizarea cărbunilor fosili drept combustibili. În cazul arderilor incomplete se formează monoxidul de carbon, în timp ce dioxidul de carbon reprezintă produsul arderii complete (o centrală termoelectrică cu putere de 1 000 MW elimină în atmosferă 1,2 milioane m³ de dioxid de carbon

pe oră). Se apreciază că prin arderea cărbunilor fosili emisia de dioxid de carbon în atmosferă a crescut în ultimul secol de 10 ori ajungând la $6,1 \cdot 10^9$ tone (în 1994).

În plus, la creșterea nivelului de dioxid de carbon din atmosferă contribuie și degradarea biomasei. Tăierea pădurilor adaugă anual în jur de $1,6 \cdot 10^9$ tone. Din fericire, o parte a nivelului acestuia scade în urma procesului de fotosinteză. Contribuția fotosintezei este foarte importantă, lucru evidențiat de faptul că, dacă nivelul de dioxid de carbon din atmosferă este maxim în aprilie, nivelul este minim la sfârșitul lui septembrie sau octombrie indicând astfel o evoluție ciclică. Regiunile împădurite au manifestat o influență mult mai puternică a procesului de fotosinteză decât alte regiuni. Mai mult, pădurile depozitează în lemnul copacilor și în humus cantități mari dar ușor oxidabile de carbon având astfel o contribuție importantă în conținutul de dioxid de carbon din atmosferă. În timpul iernii, metabolismul ce caracterizează *biota*, ca și descompunerea bacteriană eliberează cantități semnificative de CO_2 . În schimb, în lunile de vară, fotosinteza, intensă în păduri are influență puternică de reducere a acestuia.

S-a stabilit că, de fapt dublarea nivelului global al dioxidului de carbon din perioada preindustrială poate determina o creștere a temperaturii suprafeței terestre cu $1,5 - 4,5^\circ\text{C}$. Prin urmările ce le va avea, aceasta va cauza modificări ireversibile ale mediului cu consecințe mai grave decât cele ale unui război nuclear sau impactul cu un asteroid. În tabelul 4.3 sunt prezentate concentrațiile, timpul de viață, potențialul de încălzire globală (GWP) al principalelor gaze cu efect de seră. Așa cum se poate observa din tabel, ceea ce este important nu este viteza de creștere a concentrației ci efectul pe care îl poate avea fiecare specie asupra încălzirii globale. Deși CO_2 este cel mai important contributor, celelalte gaze luate împreună contribuie cu aproape jumătate la puterea totală a radiației. Studiile de modelare a influenței creșterii nivelului gazelor de seră asupra climatului global sunt foarte complexe și necesită inclusiv computere de înaltă performanță. Au fost elaborate modele tridimensionale ale circulației globale ce descriu variația condițiilor pe verticală, latitudinal și longitudinal, și încearcă să compare situația prezentă cu scenarii diferite pentru emisiile viitoare, bazate pe predicții privind creșterea populației, creșterea economică, disponibilitatea de energie. Predicțiile au arătat că, schimbări de temperatură la suprafață și în atmosferă, acoperirea cu nori, evaporarea și precipitațiile, toate afectează prin modificarea balanței radiațiilor dar că efectele nu sunt distribuite în mod egal pe întregul glob. Pentru un scenariu de emisie care prevede o dublare a CO_2 în anul 2100, cele mai multe modele sugerează o creștere a temperaturii globale cu 2°C față de cea din anul 1900, cu o creștere mai mare, de $8-10^\circ\text{C}$ în regiunea latitudinii nordice, cu o creștere de $2-3^\circ\text{C}$ în Europa și Nordul Asiei iarna și o creștere cu 4°C în Antarctica. Deși precipitațiile totale pot crește cu 5-10%, studiile sugerează că la tropice și în suprafețele ce mărginesc coastele de est ale continentelor, clima va deveni în general umedă iar regiunile tropicale vor deveni uscate. Acest lucru poate deveni critic pentru unele regiuni din Africa Centrală care de obicei suferă din cauza condițiilor severe de secetă. Pentru anul 2100 este,

de asemenea, prevăzută o creștere a nivelului mării datorită topirii calotei de gheață și o expansiune termală a oceanelor cu 15-50 cm. Este prevăzută ca posibilă o subțiere semnificativă a gheții artice.

Din punct de vedere chimic și fotochimic, dioxidul de carbon pare nesemnificativ prin reactivitatea sa scăzută. Totuși, la altitudini mari, sub acțiunea radiațiilor solare UV din stratosferă, dioxidul de carbon suferă un proces de fotodisociere:



fiind astfel sursa majoră de oxid de carbon din atmosferă.

Oceanele conțin cantități mari de dioxid de carbon, fie sub formă anorganică, fie asociat cu organisme vii, cu planctonul. Schimbul de gaz între atmosferă și straturile superioare ale oceanului este rapid și este urmat de un transfer încet până în regiunile adânci ale oceanului.

Tabelul 4.3.

Modificarea concentrațiilor, timpul de viață, potențialul de încălzire globală al gazelor cu efect de seră

Specia	Concentrația în		Viteza anuală de modificare a concentrației, % / an	Timpul de existență în atmosferă /ani	Potențial de încălzire globală (orizont timp 20 ani)	Potențial de încălzire globală (orizont de timp 100 ani)
	Perioada preindustrială	1994				
CO ₂	280 ppm/v	358 ppm/v	0,40	50-200	1	1
CH ₄	700 ppb/v	1720 ppb/v	0,60	12	56	21
N ₂ O	275 ppb/v	312 ppb/v	0,25	120	280	310
CFC-11	0	268 ppt/v	0	50	4500	3500
CF ₄	0	72 ppt/v	12	50000	4400	6500
HCFC-22(oCFC substitu- ită)	0	110 ppt/v	5	12	1500	510

4.1.2. Metanul, hidrocarburile, smogul fotochimic

În afara dioxidului de carbon, alte gaze din atmosferă, ca de exemplu metanul, clorofluorohidrocarburile, protoxidul de azot (N₂O) sunt de 20-30 de ori mai eficienți decât CO₂ în a reține căldura. Potențialul acestor gaze de a cauza efectul de seră poate fi caracterizat drept „potențialul global de încălzire” care este dependent atât de capacitatea de a absorbi radiațiile infraroșii cât și de timpul de viață al gazului.

Concentrația metanului în atmosferă crește cu o rată de 0,02 ppm/an. Această creștere relativ rapidă se datorează unui număr de factori determinați de activitatea omului. Unii dintre aceștia sunt legați de extracția de gaze naturale, de apariția ca produși secundari din mineralele de cărbuni și extracțiile petroliere, de formarea în urma incendierii savanelor și pădurilor tropicale. Surse biogene, rezultate din activitatea umană produc cantități mari de metan atmosferic. Aceasta înseamnă metan rezultat din degradarea bacteriană a materiei organice, a apelor uzate orășenești sau comunale, eliberat prin biodegradarea anaerobă a substanței organice în orezării, emisii de metan sub acțiunea bacteriilor din tractul gastrointestinal al rumegătoarelor.

În afara acțiunii sale de tip efect de seră, metanul influențează și chimia atmosferei, atât a troposferei cât și pe cea a stratosferei. Ca produs intermediar al oxidării sale, metanul produce CO și influențează concentrația radicalilor hidroxil, a ozonului din atmosferă și nivelul vaporilor de apă. În stratosferă metanul produce hidrogen și apă dar acționează pentru îndepărtarea clorului distrugător de ozon.

Capacitatea metanului de a reduce radiațiile infraroșii ce repătrund în atmosferă este de 25 ori mai mare decât cea a dioxidului de carbon.

Hidrocarburile poluante atmosferice cele mai importante sunt cele rezultate din emisiile automobilelor. Combustibilii lichizi pentru motoarele cu ardere internă, benzina și motorina nu conțin sulf, dar prin natura procesului, arderea nu este completă în cilindrul motorului, de aceea principalii poluanți generați de acești combustibili vor fi *nearsele* și *oxizii de azot*. Cele mai nocive substanțe din gazele de eșapament ale automobilelor sunt rezultate prin arderea incompletă a *hidrocarburilor* și anume: oxid de carbon, hidrocarburi nearse, aldehide, cetone, acizi organici, peroxizi. **Aldehidele** ca și **oxizii de azot** rezultați din combinarea directă a azotului cu oxigenul în descărcarea electrică din bujie și la temperatura înaltă din momentul deflagrației, prin **reacții fotochimice** duc la formare de ozon. Ozonul generează la rândul său o altă substanță deosebit de iritantă (mai ales a ochilor), substanță care este și ea parte a *smogului fotochimic*, peroxiacetil-nitratul $\text{CH}_3\text{CO}-\text{O}-\text{O}-\text{NO}_2$.

4.1.3. Particule poluante (poluanți particulari)

Poluanții sub formă de particule sunt emiși de o multitudine de surse naturale sau antropogene, staționare sau mobile. Aceste particule se pot forma chiar și în atmosferă prin transformare chimică și fizică din substanțe gazoase naturale sau prezente ca urmare a diverselor activități umane.

Particulele rezultate prin agregarea câtorva molecule de fragmente de praf (tabelul 4.4), vizibile cu ochiul liber sunt prezente obișnuite din atmosferă. **Aerosolii** atmosferici sunt particule solide sau lichide cu diametrul sub 100 μm . Particulele poluante cu diametre între 0,001-10 μm sunt prezente (suspendate) în mod obișnuit în aer în apropierea surselor de poluare cum sunt atmosfera urbană, zonele industriale, drumurile rutiere.

Tabelul 4.4

Tipuri de particule poluante din atmosferă

Tip	Semnificație
Aerosol	Particule atmosferice de dimensiuni coloidale
Aerosol condensat	Formați prin condensarea vaporilor sau prin reacțiile gazelor
Aerosol dispersat	Formați prin măcinarea solidelor, atomizarea lichidelor, dispersia prafului
Ceață (fog)	Scăderea vizibilității, nivel ridicat al picăturilor de apă
Păclă (haze)	Scăderea vizibilității datorită prezenței de particule
Negură (mist)	Particule de lichide
Fum	Particule formate prin arderea incompletă a combustibililor

Aerosolii condensați au dimensiuni mai reduse, fiind prin aceasta mai periculoși deoarece au o tendință mai mare să se disperseze ușor, și deci tendință de a fi inhalate de plămâni.

Unele particule din atmosferă, așa cum sunt picăturile de apă marină împrăștiate în atmosferă la spargerea spumelor, se evaporă rapid lăsând în aer o suspensie de săruri, în principal clorură de sodiu, care astfel devin constituenți naturali și chiar benefici ai atmosferei.

Cele mai multe particule prezente într-o atmosferă poluată se află sub formă de oxizi rezultați din arderea combustibililor fosili sau de particule foarte mici de cenușă „zburătoare” care a scăpat din sistemele de colectare, astfel că ajung în atmosferă reprezentând un pericol pentru sănătatea oamenilor, fiind periculoase pentru plante și vizibilitatea mediului.

4.1.4. Poluanți primari și secundari

Sunt considerați **poluanți primari** ai atmosferei cei care sunt emiși direct în atmosferă. Un astfel de poluant este dioxidul de sulf care deteriorează vegetația și este un iritant pulmonar.

O importanță deosebită o au **poluanții secundari** care se formează prin procese chimice din atmosferă, procese ce se produc asupra poluanților primari și chiar a speciilor nepoluante din atmosferă. Apar în general în urma tendinței naturale a atmosferei de a oxida gazele prezente în urme în ea. Acidul sulfuric este un poluant secundar, care apare în atmosferă prin oxidarea poluantului primar, dioxidul de sulf. Un alt poluant secundar este NO_2 , rezultat în urma oxidării poluantului primar, NO . Unul dintre cei mai importanți poluanți secundari ai troposferei este ozonul pentru care materia primă este oxigenul atmosferic. Nivelele poluante de ozon se ating în troposferă în urma proceselor fotochimice în prezența hidrocarburilor și a oxizilor de azot NO_x (NO și NO_2).

Prin reacțiile chimice atmosferice în care sunt implicați poluanți primari gazoși pot fi generați poluanți secundari ce constau din particule materiale solide.

4.2. PROPRIETĂȚILE FIZICE ALE ATMOSFEREI

4.2.1. Densitatea aerului

Densitatea atmosferei scade pe măsură ce altitudinea crește. Atmosfera nu are o limită bine definită, densitatea ei scade cu înălțimea deoarece numărul de molecule pe unitatea de volum scade conform legii lui Laplace:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{M \cdot g \cdot h}{R \cdot T}}$$

unde: M – masa moleculară a gazului;

g – accelerația gravitațională;

h – înălțimea;

R – constanta generală a gazelor;

T – temperatura absolută.

Semnul minus din fața exponentului arată că numărul de molecule N scade atunci când înălțimea h crește. Dacă înălțimea este aceeași, raportul N/N_0 este mai mic cu cât masa moleculară a speciei respective de gaz este mai mare. Aceasta înseamnă că, deși moleculele tuturor componentelor aerului se răresc cu înălțimea conform legii de mai sus, cele ale speciilor mai grele se răresc mai repede decât cele ale speciilor ușoare. La înălțimi foarte mari, hidrogenul și heliul se vor afla la concentrații procentuale de volum sau de moli mai mari decât azotul și oxigenul, predominând astfel în atmosfera înaltă.

În troposferă, compoziția aerului este în mare măsură aceeași în orice punct, din cauza curenților care răscolesc acest strat de aer (fac excepție vaporii de apă și poluanții).

4.2.2. Presiunea atmosferică

Presiunea atmosferică scade cu înălțimea. Odată cu densitatea scade și presiunea, adică greutatea coloanei de aer care apasă pe unitatea de suprafață. La o înălțime de 50 km ea este de numai 1 mm Hg. Aceasta se explică prin faptul că, atmosfera este comprimată pe suprafața pământului astfel că presiunea scade mai repede la înălțimi mici decât la altitudine ridicată.

Presiunea aerului se exprimă în mm Hg/cm² sau în milibari (750 mmHg = 1 000 mb). În S.I. unitatea de măsură pentru presiune este kilopascalul (kPa); 1 kPa = 10 mb; (1 Pa = 1 N/m² = 10⁻² mb).

Scăderea aproape exponențială a presiunii cu înălțimea are loc după legea barometrică a lui Laplace (sau legea hipsometrică a lui Laplace):

$$P_h = P_0 \cdot e^{-M \cdot g \cdot h / R \cdot T}$$

unde: P_h – presiunea la o înălțime h ;

P_0 – presiunea la altitudine zero, nivelul mării;

M – masa moleculară medie a aerului 28,97;

g – accelerația gravitației, $981 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$ la nivelul mării;

h – altitudinea în cm (deoarece valorile celorlalte constante sunt exprimate în sistemul cm-g-sec);

R – constanta gazelor, $8,314 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Factorul RT/M_g este definit ca *intervalul de înălțime* care reprezintă creșterea în altitudine prin care coboară presiunea. La nivelul mării cu temperatura medie de 288 K, intervalul de înălțime este $8 \cdot 10^5 \text{ cm}$ adică 8 km; la altitudinea de 8 km presiunea este numai 39% din cea de la nivelul mării.

Transformând expresia exponențială a legii barometrice în forma logaritmică (în baza 10) și exprimând altitudinea (înălțimea) h în kilometri obținem:

$$\log P_h = \log P_0 - \frac{M \cdot g \cdot h \cdot 10^5}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

Considerând presiunea la nivelul mării ca exact 1 atm se obține expresia:

$$\log P_h = - \frac{M \cdot g \cdot h \cdot 10^5}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

Reprezentarea diagramei P_h funcție de altitudine este dată în figura 4.2. Curba P_h este neliniară datorită variațiilor temperaturii cu altitudinea (cum se va discuta în continuare) și datorită amestecării maselor de aer.

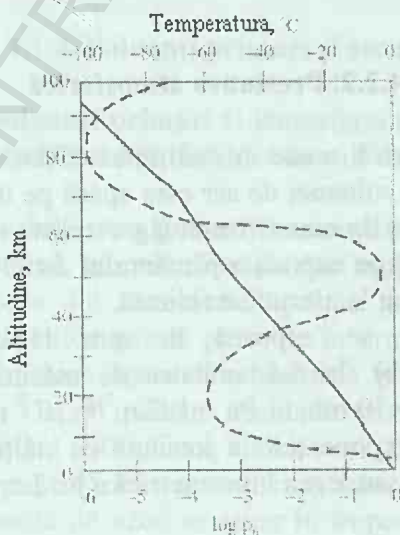


Fig. 4.2. Variația presiunii (linia continuă) și a temperaturii (linia punctată) cu altitudinea

Caracteristicile atmosferei variază în limite largi cu altitudinea, timpul (sezon), locația (latitudinea) și chiar cu activitatea solară. La altitudini foarte mari, speciile cu reactivitate normală, așa cum este oxigenul atomic persistă în atmosferă perioade îndelungate. Aceasta se datorează faptului că la aceste altitudini presiunea este foarte scăzută astfel că, distanța parcursă de către speciile reactive înainte de coliziunea cu un reactant potențial – numită **drumul liber** – este mare. O particulă cu un drum liber de $1 \cdot 10^{-6}$ cm la nivelul mării la o altitudine de 150 km, unde presiunea este mai joasă cu mai multe ordine de magnitudine are un drum liber mai mare decât $1 \cdot 10^{-6}$ cm. Înălțimea la care se înjumătățește presiunea aerului, $h_{1/2}$ se poate calcula la temperatura de 290 K, obținându-se valoarea:

$$h_{1/2} = \frac{290 \cdot 8,314 \cdot \ln 2}{9,81 \cdot 0,02897} = 5885 \text{ m, adică } 5,9 \text{ km}$$

Cu alte cuvinte, pe înălțimea troposferei presiunea se înjumătățește de aproape două ori, deci presiunea ajunge aproape la un sfert. În realitate înălțimea de înjumătățire este ceva mai mică, dacă se ține seama că temperatura scade considerabil până la tropopauză.

4.2.3. Temperatura în atmosferă

Dependența termică este mult mai complicată existând maxime și minime. După felul cum evoluează temperatura odată cu creșterea altitudinii se pot evidenția câteva straturi despărțite de niște zone de trecere înguste – așa-zisele *pauze* (vezi fig. 1.4).

Regimul schimbărilor de temperatură în diferite straturi atmosferice este legat de particularitățile compoziției chimice a aerului din aceste straturi.

În ansamblu, regiunea situată mai jos de 90 km este caracterizată de o agitație intensă și are o componentă gazoasă destul de constantă. La aceste înălțimi, ca și la nivelul mării, masa moleculară a atmosferei este de 28,97 iar la înălțimi mai mari de 90 km, ea scade brusc. Astfel, de la înălțimea de 500 km până la 1 000 km, componentul principal al atmosferei rămâne heliul, al cărui conținut relativ în atmosferă, la nivelul mării este foarte mic.

Așa cum se poate observa din figurile 4.2 și 4.3, temperatura în atmosferă variază în limite largi și neliniar, dependent de înălțime. În troposferă, temperatura scade cu 6°C pentru fiecare kilometru.

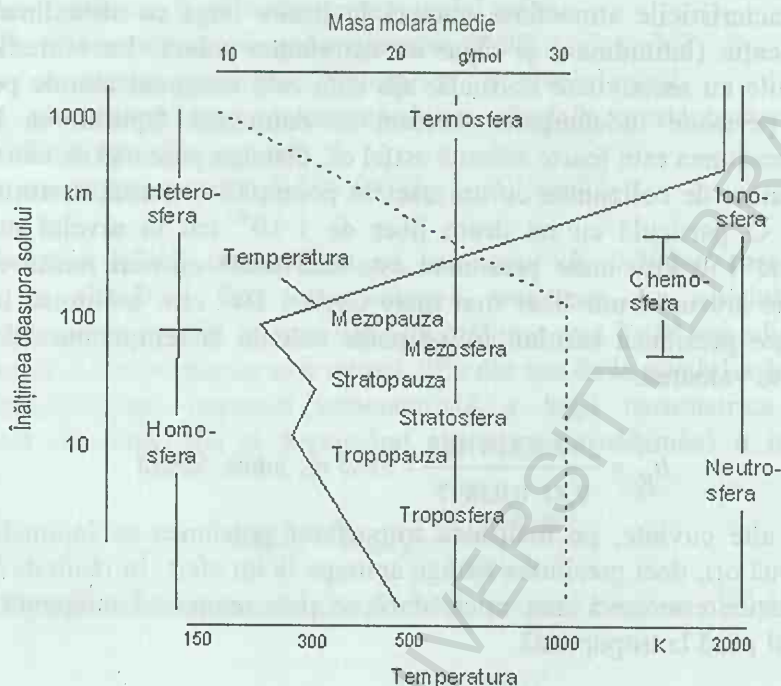


Fig. 4.3. Temperatura și masa molară medie ca funcție de înălțimea de deasupra pământului

Scăderea temperaturii cu înălțimea se poate evalua considerând că, aerul ridicându-se la înălțimi mai mari unde presiunea este mai scăzută, suferă o **destindere adiabatică**. Presupunând că în atmosferă nu au loc alte fenomene perturbatoare, ca de exemplu amestecarea aerului, se poate calcula lucrul de destindere adiabatică, fie cu ajutorul căldurii specifice molare și a diferenței de temperatură:

$$W = C_v \cdot (T_2 - T_1)$$

fie cu ajutorul factorului $\gamma = C_p/C_v$ și a presiunilor la cele două nivele 1 și 2:

$$W = \frac{R \cdot T_1}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \right]$$

Din aceste ecuații, eliminând W se poate calcula $\Delta T = T_2 - T_1$ în funcție de raportul p_2/p_1 :

$$T_2 - T_1 = - \frac{R \cdot T_1}{C_v(\gamma - 1)} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \right]$$

Pentru aer $C_v = 21 \text{ J/molK}$; $\gamma = 1,4$; $R = 8,314 \text{ J/molK}$.

Cu ajutorul legii barometrice:

$$\log P_h = \log P_0 - \frac{M \cdot g \cdot h \cdot 10^5}{2,303 \cdot R \cdot T}$$

iar pentru înălțimea $h = 1$ cm și $P_1 = 1$ bar se obține valoarea lui $P_2 = 0,89$ bar.

În continuare, se calculează ΔT considerând pentru T_1 valoarea de 288 Z (15°C):

$$\Delta T = \frac{8,3 \cdot 288}{21 \cdot (1,4 - 1)} \left[1 - \left(\frac{0,89}{1} \right)^{1,4 - 1/1,4} \right]$$

$$\Delta T = \frac{8,3 \cdot 288}{21 \cdot 0,4} (1 - 0,89^{0,286}) = -9,3 K$$

Experimental, se obține o valoare diferită și anume $-6 K$. Cauzele sunt multiple, una din ele fiind amestecarea aerului pe verticală prin curenți. Alte cauze sunt absorbția directă a radiației solare și a celei infraroșii a Terrei de către particule solide aflate în aer, absorbția vaporilor de apă, a dioxidului de carbon, a metanului și a altor gaze aflate în atmosferă. Toate acestea provoacă o creștere a temperaturii.

La limita inferioară a stratosferei, temperatura își încetinește ritmul de scădere pentru a se menține relativ constantă, în jur de $-60^\circ C$ între 15 și 20 km, pentru ca apoi să înceapă o creștere până în jur de 50 km când atinge temperatura de $0^\circ C$. Această creștere se datorează absorbției razelor ultraviolete (din ultravioletul îndepărtat) de către oxigen, provocând disocierea acestuia urmată de formarea moleculei de ozon, O_3 .

4.2.4. Apa din atmosferă, transferul de masă și energie

Unele din cele mai importante componente variabile ale atmosferei sunt vaporii de apă. Conținutul vaporilor de apă se micșorează repede, odată cu creșterea înălțimii până la tropopauză. În stratosferă sunt puțini vaporii de apă, în jur de $2 \cdot 10^{-6} \%$. Micșorarea concentrației vaporilor de apă, care absorb radiația termică a suprafeței terestre odată cu creșterea înălțimii, este una din principalele cauze ale scăderii temperaturii în troposferă. Datorită faptului că vaporii de apă absorb intens radiațiile infraroșii, ei joacă un rol important în menținerea temperaturii pe timpul nopții, când suprafața terestră radiază energie în spațiul cosmic și nu primește energie solară. Din acest motiv, în regiunile deșertice, unde concentrația vaporilor de apă este mică, ziua este cald iar noaptea este frig. O fracțiune importantă din energia solară este transformată în căldură latentă prin evaporarea apei din atmosferă. Aceasta are o importanță specială pentru transferul energiei de la ocean la pământ. Energia solară ce cade pe suprafața oceanelor este transformată în energie latentă prin evaporarea apei după care vaporii de apă se mișcă în interior unde condensează. Energia latentă este eliberată când apa concentrează căldura către masa pământului înconjurător.

Umiditatea atmosferei este dată de apa existentă sub formă de vapori, picături, cristale. Cea mai mare parte a apei provine din evaporarea apelor de suprafață, o parte provine din stratul superficial al solului, din procesul de transpirație al plantelor sau din activități industriale.

Parametrii ce caracterizează conținutul de vapori de apă din aer, respectiv umiditatea sunt următorii:

- *umiditatea absolută*, U_a – cantitatea de apă existentă într-un volum de aer la un moment dat, g/m^3 ;
- *umiditatea maximă*, U_m – cantitatea maximă de vapori de apă pe care o poate primi un volum de aer la o anumită temperatură, g/m^3 ; se mai numește și *presiune de saturație cu vapori de apă* a aerului la temperatura considerată;
- *umiditatea relativă*, U_r – cantitatea de apă procentuală existentă într-un volum de aer atmosferic raportată la cantitatea maximă pe care ar putea-o cuprinde același volum de aer la o anumită temperatură.

$$U_r = U_a / U_m \cdot 100$$

La 20°C presiunea vaporilor de apă saturați este de 18 mm Hg. Dacă temperatura se micșorează, umiditatea relativă crește, acesta fiind mecanismul formării norilor.

Punctul de rouă este punctul la care aerul este saturat cu vapori de apă la o anumită temperatură și la care începe condensarea vaporilor. Pentru a se produce condensarea vaporilor nu este suficientă atingerea temperaturii corespunzătoare punctului de rouă, ci trebuie să fie prezenți și **nuclei de condensare**. Acești nuclei sunt substanțe higroscopice ca săruri, picături de acid sulfuric, de material organic inclusiv celule bacteriene. Poluanții aerului, sub diferite forme sunt cei mai importanți nuclei de condensare.

În atmosferă, apa este prezentă în cea mai mare parte sub formă de nori (*cirrus, cumulus, stratus*). Norii sunt absorbânți importanți și reflectori ai radiației (căldurii). Formarea lor este afectată de produsele activității umane, în special de particulele materiale poluante, de emisia de gaze delicvescente ca SO_2 și HCl . Unele procese chimice din atmosferă se produc în soluție, în picăturile norilor. Particulele cristaline de gheață din norii atmosferici acționează ca rezervoare pentru speciile de clor distrugătoare de ozon.

Formarea precipitațiilor din picăturile foarte mici de apă (diametru mediu 0,04 mm-0,2 mm) ce compun norii este un proces complicat și important. Aceste picături trebuie să se condenseze până la dimensiunile picăturilor de ploaie care au diametru de la 0,5 la 4 mm, lucru care nu este posibil printr-un simplu proces de condensare. Micile picături trebuie să sufere coliziuni și să se producă coalescența lor pentru a ajunge la dimensiunile precipitațiilor – ploaie, ninsoare, grindină, lapoviță. Când particulele ating limita de 0,04 mm în diametru, ele cresc

mult mai rapid prin coalescență cu alte particule decât prin condensare cu vapori de apă.

4.2.5. Fenomene electrice și luminoase în atmosferă

Dacă în stratosferă și mezosferă componenții atmosferei se află sub formă moleculară sau de atomi liberi, în termosferă există mai multe structuri bogate în ioni, rezultați în urma bombardamentului solar cu fotoni și particule. Aceste straturi ionizante au proprietatea de a reflecta undele radio (de exemplu stratul D, la 75-85 km altitudine, se formează numai noaptea și absoarbe undele medii și lungi lăsând să treacă undele scurte).

Tot în termosferă, dar într-o zonă situată între 80 și 1100 km altitudine se petrec și *fenomenele electrice luminoase* cunoscute ca **aurora boreală**. Aceste fenomene se datorează excizării și ionizării atomilor din termosferă de către fluxuri de particule electrice provenite din *vântul solar* (flux de particule încărcate electric, mai ales electroni și protoni, emis de Soare) și *razele cosmice*. Câmpul magnetic al Pământului curbează traiectoria acestor particule și le dirijează spre poli. Revenirea atomilor la energii mai joase se produce prin emisie de fotoni și de căldură, în urma ciocnirii cu alți atomi.

4.3. REACȚII CHIMICE ȘI FOTOCHIMICE ÎN ATMOSFERĂ

Straturile superioare ale atmosferei determină în bună măsură condițiile de viață de la suprafața Pământului. Aceste straturi constituie un obstacol în calea radiațiilor și a particulelor cu energie înaltă. Procesele chimice din atmosferă încep de la o înălțime de aproximativ 250 km unde concentrația gazelor (N_2 și O) ajunge de ordinul 10^9 molecule/cm³ și se observă absorbția componentului UV al radiației solare.

În figura 4.4 sunt reprezentate procesele chimice majore ce au loc în atmosferă și care alcătuiesc **chimia atmosferei**.

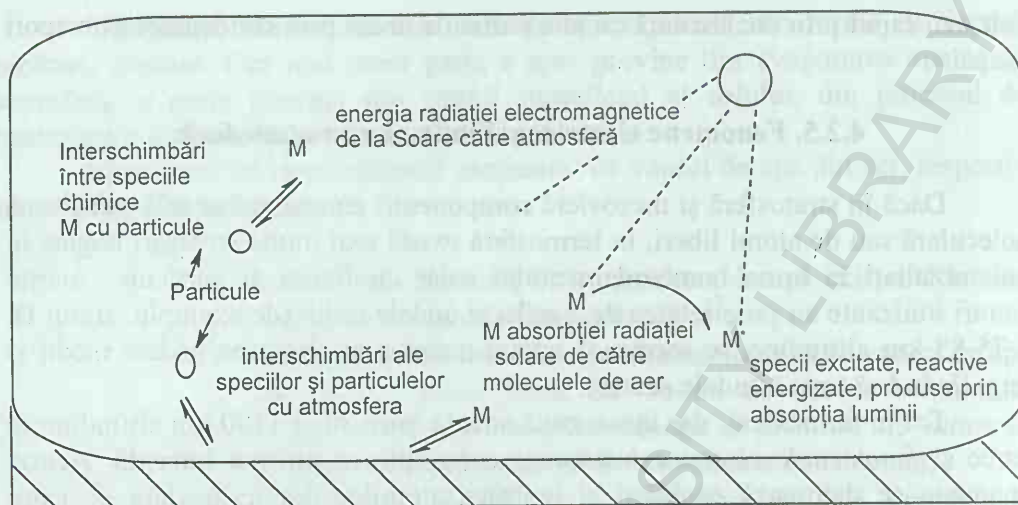


Fig. 4.4. Procesele chimice majore din atmosferă

Chimia atmosferei privește toate procesele chimice ce se produc în atmosfera nepoluată, în atmosfera puternic poluată, ca și în cea cu grade de poluare intermediare, procese ce se produc fie în ciclul atmosferic imens, fie în diversele subcicluri ale acestuia. Speciile chimice din atmosferă fac parte din una din următoarele categorii:

- *oxizi anorganici* – CO , CO_2 , NO_2 , SO_2 ;
- *oxidanți* – O_3 , H_2O_2 , HO ; ROO ; NO_3 ;
- *reducători* – CO , SO_2 , H_2S ;
- *organice* – de asemenea reducători, CH_4 este specia organică predominantă în atmosfera nepoluată, în timp ce alcanii, alchenele, compușii aril sunt cei mai comuni poluanți organici;
- *specii organice oxidabile* – compuși carbonilici, nitrați organici;
- *specii fotochimic active* – NO_2 , formaldehidă, H_2SO_4 , NH_3 , săruri de amoniu ca NH_4HSO_4 ;
- *specii reactive nestabile* – NO_2^* excitat electronic, radicalul HO .

În plus, atât particulele solide și lichide din aerosolii atmosferei și din nori joacă un rol important în chimia atmosferei ca surse și derivați pentru speciile în fază gazoasă și ca centrii pentru reacțiile de suprafață, respectiv ca suport pentru reacțiile în fază apoasă.

4.3.1. Procese fotochimice

Deosebite în unele privințe de reacțiile obișnuite sunt reacțiile provocate de lumină, numite *reacții fotochimice* (fig. 4.5). Lumina este implicată într-o reacție și exercită o acțiune chimică numai când este absorbită de către unul din reactanți.

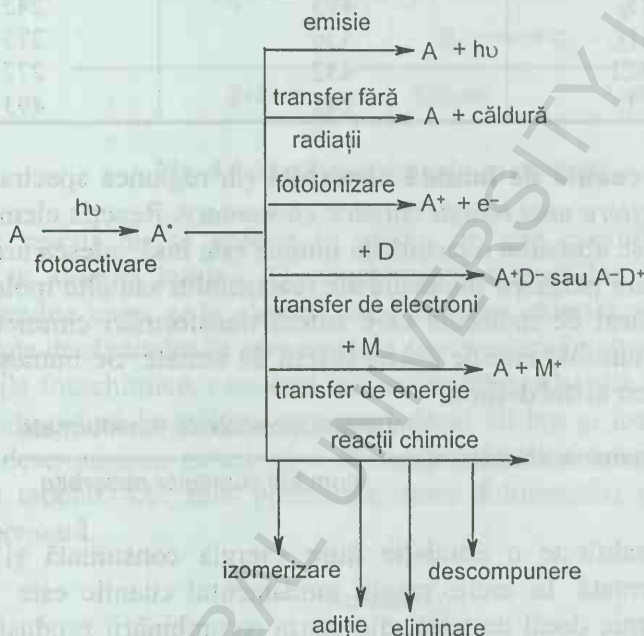


Fig. 4.5. Reprezentarea schematică a principalelor tipuri de reacții fotochimice

Se știe că lumina este absorbită în cuante provocând modificări în energia de rotație, de vibrație și electronică a moleculelor. Numai moleculele excitate electronic pot suferi transformări chimice. Poate produce reacții chimice numai lumina cu lungimi de undă mai mici decât 800 nm (limita roșie a spectrului vizibil). Nu orice moleculă care a absorbit o cantă de lumină, în această regiune spectrală, suferă o transformare chimică. Energia absorbită este cedată de multe ori moleculelor vecine sub formă de energie cinetică (căldură), iar uneori este reemisă cu aceeași lungime de undă sau cu lungime de undă mai mare (fluorescență).

Tabelul 4.5

Fotoliza unor molecule biatomice

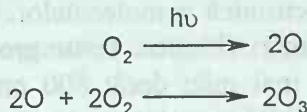
Tip de moleculă biatomică	Energia de disociere (kJ/mol)	Lungimea de undă (nm)
CO	1077	111
N ₂	945	127
HF	569	210
O ₂	495	242
H ₂	436	275
HCl	432	277
Cl ₂	243	493

Fiecare **cuantă de lumină absorbită** (în regiunea spectrală a absorbției continue) dă naștere unei reacții chimice elementare. Reacția elementară primară ce are loc când se absoarbe o cuantă de lumină este însă, adesea urmată de reacții secundare, la care participă molecule ale reactantului sau alte molecule prezente. De aceea, numărul de molecule care suferă transformări chimice, la absorbția unei cuante de lumină, este de obicei diferit de unitate. Se numește **randament cuantic** o mărime astfel definită:

$$\text{randament cuantic} = \frac{\text{numărul moleculelor transformate}}{\text{numărul cuantelor absorbite}}$$

Legea stabilește o corelație între energia consumată și cantitatea de materie transformată. În multe reacții randamentul cuantic este 1, 2 sau 3, în altele este mai mic decât unitatea, din cauza recombinației produșilor primari de reacție sau din cauza altor procese secundare.

La transformarea fotochimică a oxigenului în ozon, randamentul cuantic este 3, fiecare atom de oxigen format în reacția de descompunere primară se combină cu o moleculă de oxigen, în ciocniri trimoleculare:



Ruperea fotochimică a moleculei acidului iodhidric, printr-o succesiune de trei reacții conduce la reacția generală $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ al cărei randament cuantic este 2. La descompunerea amoniacului $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, lumina nu este utilizată integral, iar randamentul cuantic este doar în jur de 0,2. Acestea sunt valabile numai în ce privește reacția elementară primară, adică reacția fotochimică propriu-zisă. De exemplu, în așa numitele reacții înlănțuite, multe având loc și în atmosferă, numai prima reacție, reacția de inițiere este o reacție în care energia liberă crește; reacțiile secundare următoare sunt reacții (exoterme) normale, în care energia liberă descrește.

Absorbția de către speciile chimice a luminii, inclusiv a radiațiilor ultraviolete ce provin de la Soare se realizează prin intermediul reacțiilor fotochimice. În figura 4.6 este reprezentată schematic fotoliza oxigenului și ozonului în funcție de lungimea de undă a luminii.

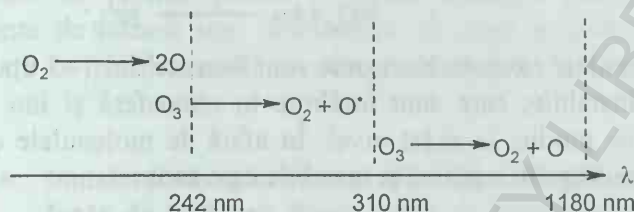


Fig. 4.6. Fotoliza oxigenului și ozonului

Aceste reacții nu se produc în mediu, în alte condiții (în particular temperatura), în absența luminii. O caracteristică a reacțiilor fotochimice este faptul că se produc chiar și în absența catalizatorilor chimici, și la temperaturi mult mai scăzute decât acelea în care reacțiile s-ar produce în absența luminii.

Reacțiile fotochimice, care sunt induse de către radiațiile solare puternice, se produc în atmosferă la înălțimi mai mari decât 80 km și joacă un rol foarte important în determinarea naturii și a destinației finale a speciilor chimice în atmosferă. În tabelul 4.6. sunt prezentate unele fotoionizări ce se produc în atmosfera superioară.

Tabelul 4.6

Exemple de fotoionizări ce se produc în atmosfera superioară

Reacția	Energia de ionizare kJ/mol	λ (nm)	Reacția	Energia de ionizare kJ/mol	λ (nm)
$NO_2 \longrightarrow NO^+ + e^-$	892	134	$H \longrightarrow H^+ + e^-$	1312	91
$NO_2 \longrightarrow NO_2^+ + e^-$	945	127	$O \longrightarrow O^+ + e^-$	1314	91
$O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^-$	1164	103	$CO_2 \longrightarrow CO_2^+ + e^-$	1328	90
$O_3 \longrightarrow O_3^+ + e^-$	1187	101	$CO \longrightarrow CO^+ + e^-$	1352	88
$H_2O \longrightarrow H_2O^+ + e^-$	1216	98	$N \longrightarrow N^+ + e^-$	1402	85
$N_2O \longrightarrow N_2O^+ + e^-$	1244	96	$H_2 \longrightarrow H_2^+ + e^-$	1488	80
$OH \longrightarrow OH^+ + e^-$	1271	94	$N_2 \longrightarrow N_2^+ + e^-$	1503	80
			$He \longrightarrow He^+ + e^-$	2372	50

Dioxidul de azot este una din speciile cel mai active fotochimic, prezent în atmosfera poluată, fiind un participant esențial în procesul de formare a smogului. Moleculele de dioxid de azot pot absorbi o cantitate de lumină, producând o moleculă excitată electronic (NO_2^*):



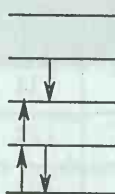
Moleculele excitate electronic sunt formate din 1–3 tipuri de specii relativ reactive și instabile, care sunt întâlnite în atmosferă și iau parte la procesele chimice ce se produc la acest nivel. În afară de moleculele excitate electronic, există alte două specii reactive și instabile care sunt :

- atomi sau fragmente moleculare cu electroni neîmperecheați, numiți **radicali liberi**;
- **ioni** ce constau din atomi sau fragmente de molecule încărcate electric.

Moleculele excitate electronic sunt produse la absorbție de către moleculele stabile ale radiațiilor electromagnetice din regiunile ultraviolet și vizibil ale spectrului. Pentru o moleculă, există mai multe posibilități de a fi excitată electronic, dar energia radiațiilor ultraviolete sau din vizibil este suficientă pentru a excita electronic o moleculă. Natura stării excitate poate fi înțeleasă dacă se ia în considerare dispunerea electronilor dintr-o moleculă. Aceștia sunt dispuși în orbitali. Pe un orbital se găsesc maximum doi electroni și aceștia trebuie să aibă spin opus. Absorbția luminii poate promova unul din acești electroni pe un orbital vacant cu energie mai mare. În unele cazuri, electronul astfel promovat menține un spin opus față de cel al fostului partener și dă naștere unei **stări singlet excitate**. În alte cazuri, spinul electronului promovat este contrar, astfel că el are același spin ca fostul partener și dă astfel naștere unei **stări reverse triplet excitate**.



stare fundamentală



stare singlet



stare triplet

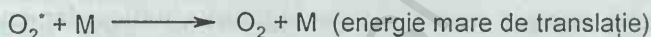
Din punct de vedere energetic aceste stări sunt comparabile cu starea fundamentală, dar din punct de vedere chimic sunt specii reactive.

Dacă moleculele absorb lumina din regiunea vizibilă a spectrului solar, speciile ce absorb sunt colorate. Dioxidul de azot sau hipozotida este un gaz de culoare brună, care este cel mai clasic exemplu de specie din atmosferă care absoarbe lumina solară din domeniul vizibil. În mod normal, prima treaptă a unui

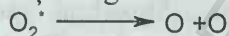
proces fotochimic este activarea moleculei prin absorbția unei **cuante de lumină**, $h\nu$, a cărei energie este egală cu produsul dintre h , constanta lui Planck, $6,63 \cdot 10^{-27}$ erg·sec ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J·sec), și ν frecvența luminii absorbite în sec^{-1} (invers proporțională cu lungimea sa de undă λ).

Reacțiile care se produc pentru formarea speciilor electronice, după absorbția unei cuante de lumină sunt determinate în mare măsură de modul în care speciile excitate își pierd excesul de energie absorbită. Există următoarele modalități:

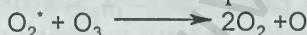
- **transferul energiei** către o altă moleculă sau atom (M) prin **forțe de legătură fizice** urmat de disiparea energiei ca și căldură:



- **disociația** unei molecule excitate (proces responsabil de predominanța oxigenului atomic în atmosfera înaltă);



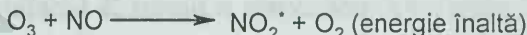
- **reacție directă** cu alte specii:



- **luminiscență** care constă în pierderea energiei prin emisie de radiație electromagnetică:



Dacă emisia luminii este aproape instantanee, luminiscența se numește **fluorescență**, iar dacă este întârziată, fenomenul este **fosforescență**. Se spune că se produce **chemiluminiscență** dacă speciile excitate (ca de exemplu NO_2^*) se formează printr-un proces chimic:

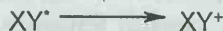


- **transfer intermolecular de energie** în care specii excitate transferă energia altor specii care astfel devin excitate:



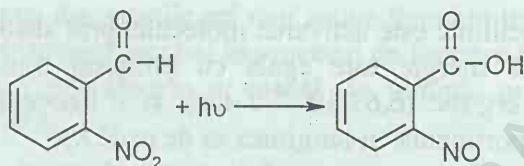
Reacția care urmează, produsă de cea de a doua specie, este numită **reacție fotosenzitivă**.

- **transfer intramolecular** în care energia este transferată în interiorul moleculei:



(unde + reprezintă o altă stare excitată în interiorul moleculei);

- **izomerizare spontană**; un exemplu pentru aceasta este transformarea *o*-nitrobenzaldehydei în acid *o*-nitrozobenzoic:



Reacția este folosită în dozimetrele chimice pentru a măsura expunerea la radiația electromagnetică.

- **fotoionizare** prin pierderea unui electron:



Radiația electromagnetică absorbită în regiunea de infraroșu nu are suficientă energie pentru a rupe legături chimice dar energia sa este suficientă pentru a cauza excitarea rotațională și vibrațională a legăturilor. În final energia absorbită ca radiație infraroșie este disipată sub formă de căldură și ridică temperatura întregii atmosfere. Absorbția radiației infraroșii este foarte importantă în procesul dobândirii de către Pământ a căldurii de la Soare și în reținerea energiei radiate de către suprafața Pământului. Prin acest mecanism, prin care sunt absorbite mai multe radiații infraroșii din energia solară decât sunt emise în spațiu, atmosfera stabilizează temperatura Pământului, previne extremele uriașe de temperatură care se produc pe planetele și sateliții lipsiți de atmosferă.

4.3.2. Ioni și radicali în atmosferă

Una dintre caracteristicile atmosferei superioare o constituie prezența unor nivele importante de electroni și ioni pozitivi. Datorită rarefierii atmosferei la acest nivel, acești ioni pot exista o perioadă îndelungată înainte de recombinație pentru a forma specii neutre.

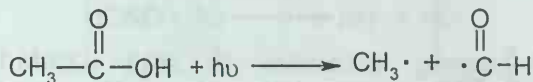
La altitudini de aproximativ 50 km și mai sus, ionii sunt atât de mulți încât această regiune este numită **ionosferă**. Lumina ultravioletă este producătorul primar de ioni din ionosferă. În întuneric, ionii pozitivi se recombinau încet cu electronii liberi. Procesul este mult mai rapid în regiunile joase ale ionosferei unde concentrațiile speciilor sunt relativ înalte.

Așa cum am mai menționat (4.2), câmpul magnetic al pământului are o influență puternică asupra ionilor din atmosfera superioară. Probabil că cea mai cunoscută manifestare a acestui fenomen sunt centurile Van Allen descoperite în 1958 (formate din particule încărcate, captate din vântul solar de către câmpul magnetic al pământului).

Deși ionii sunt produși în atmosfera superioară în primul rând prin acțiunea radiațiilor electromagnetice, acești ioni pot fi produși în troposferă prin forfecarea picăturilor de apă în timpul precipitațiilor. Această forfecare poate fi cauzată prin decompresia maselor descendente de aer rece de către vânturile

puternice de deasupra solului. Aceste vânturi constau din specii moleculare încărcate pozitiv sau negativ.

În plus față de ionii formați prin fotoionizare, energia radiației electromagnetice poate produce în atmosferă ioni sau grupe de atomi ce conțin electroni neîmperecheați numiți **radicali liberi**.



Radicali liberi sunt implicați în cele mai semnificative fenomene chimice din atmosferă.

Datorită electronilor neîmperecheați și tendinței mari de a-și găsi un electron pereche, radicalii liberi au o mare reactivitate. Totuși, atmosfera superioară este atât de rarefiată că la altitudini foarte mari radicalii liberi pot avea un timp de înjumătățire de câteva minute sau chiar mai lung.

Radicali pot lua parte la reacții înlănțuite dacă câte unul din produșii fiecărei reacții este un radical.

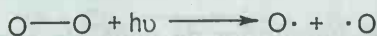
În momentul în care doi dintre radicalii liberi se unesc, lanțul de reacții încetează:



Procesul este numit reacție de încetare a lanțului.

Radicali liberi sunt reactivi, motiv pentru care au un timp de viață scurt. Este important a face distincție între reactivitate înaltă și instabilitate. Un radical liber sau un atom, izolat total, fără șansa unui partener de reacție este aproape stabil. Din această cauză, radicalii liberi și atomii singulari ai gazelor diatomice au tendința de a persista în condițiile rarefiate proprii altitudinilor înalte deoarece ei pot străbate distanțe lungi înainte de a realiza o coliziune cu o altă specie.

Unul dintre cele mai importante procese ce are loc în straturile superioare ale atmosferei este disocierea oxigenului și formarea oxigenului atomic:



Datorită acestui fapt, începând de la înălțimea de 100 km, oxigenul atmosferic se află atât în stare moleculară, cât și în stare atomică (fig. 4.7).

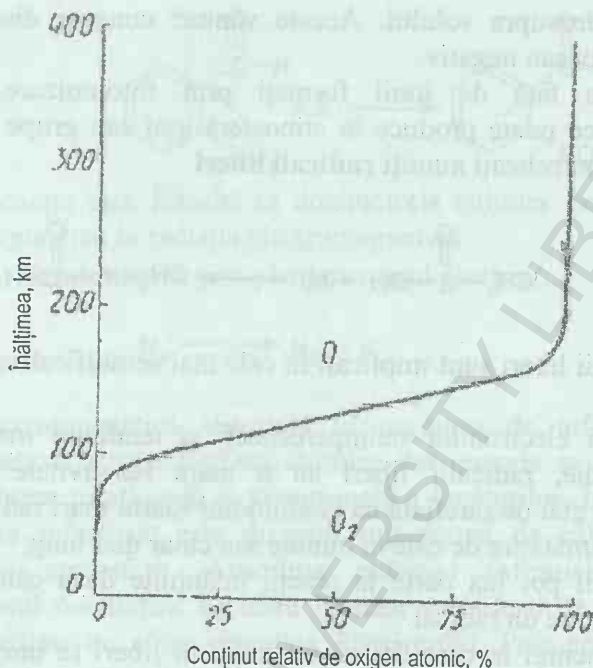
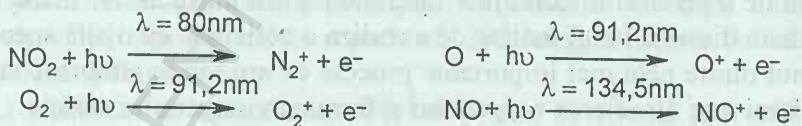


Fig. 4.7. Distribuția oxigenului pe verticală

La înălțimea de 130 km, conținutul de O_2 și O este aproape egal. La înălțimea de 90 km și mai sus, dioxidul de azot, oxigenul molecular și oxigenul atomic absorb radiațiile cu lungimi de undă mici, fapt care determină ionizarea lor ulterioară:



Comparând valorile lungimilor de undă ale cuantelor de lumină iese în evidență faptul că azotul molecular are cea mai înaltă energie de ionizare iar dioxidul de azot cea mai joasă. Trebuie totuși precizat că speciile excitate electronic au un timp de viață finit, în general foarte scurt, deoarece ele își pot pierde energia pe care o radiază fără a reacționa cu alte specii.

4.3.3. Radicali hidroxil și hidroperoxid în atmosferă

Radicalul hidroxil, $HO\cdot$, este cea mai importantă specie intermediară reactivă, unică, prezentă în procesele chimice atmosferice. Această specie se formează prin mai multe mecanisme. La altitudini ridicate, radicalul $HO\cdot$ este produs prin fotoliza apei:



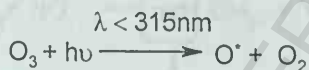
În prezența materiei organice, radicalul hidroxil se formează din abundență ca intermediar în formarea smogului fotochimic. Având o incidență modestă în atmosferă, dar practic ușor realizabilă în laboratoarele experimentale, fotoliza vaporilor de acid nitros produce radicali $\text{HO}\cdot$:



Radicalul hidroxil este, de asemenea, generat prin fotodisocierea peroxidului de hidrogen, H_2O_2 , devenind astfel cel mai important oxidant în soluție prezent în particulele atmosferice de ceață, nori sau ploaie:



În troposfera relativ nepoluată, radicalul hidroxil este produs ca rezultat al fotolizei ozonului:



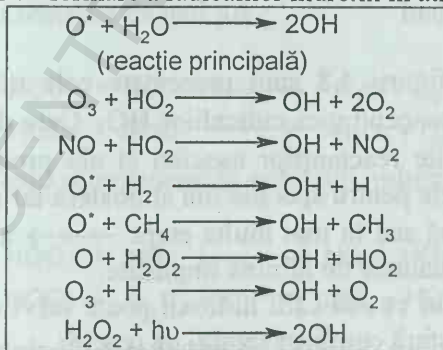
urmată de reacția dintre atomul de oxigen excitat cu o altă moleculă de apă:



În tabelul 4.7 sunt prezentate diversele reacții de formare a radicalilor hidroxil în atmosferă.

Tabelul 4.7

Reacții de formare a radicalilor hidroxil în atmosferă



Implicarea radicalului hidroxil în transformările chimice ale unui număr mare de specii prezente în urme în atmosferă este prezentată în figura 4.8. Printre cele mai importante specii din atmosferă cu care acest radical reacționează se numără monoxidul de carbon, dioxidul de sulf, hidrogenul sulfurat, metanul, oxidul de azot.

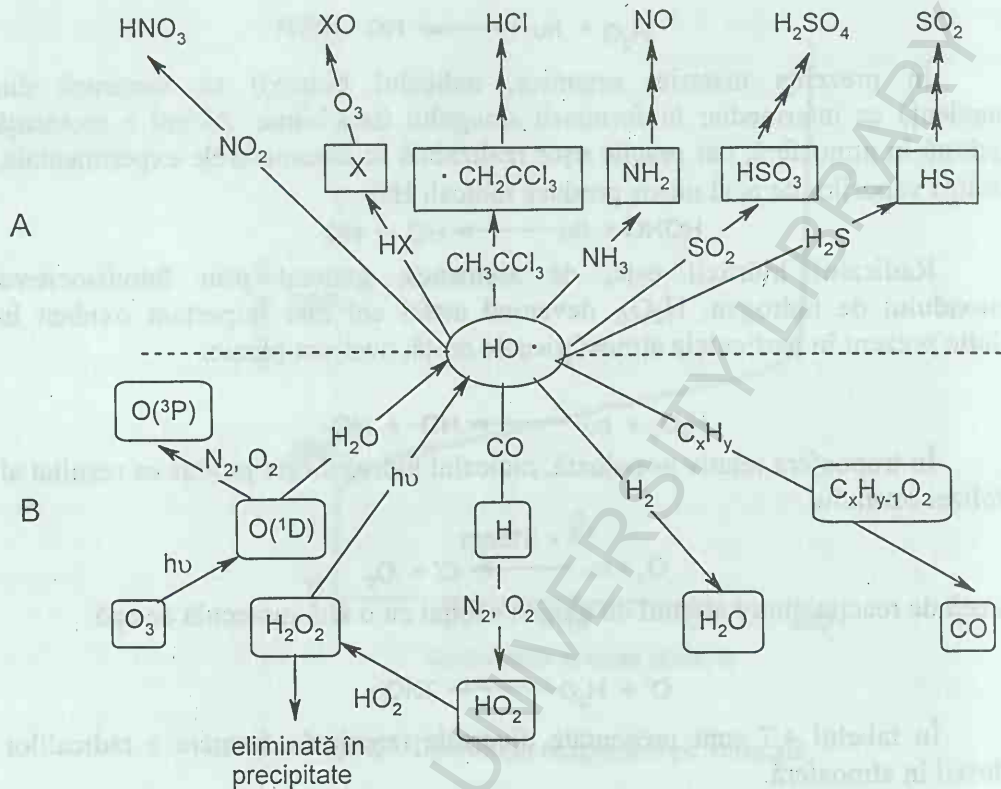
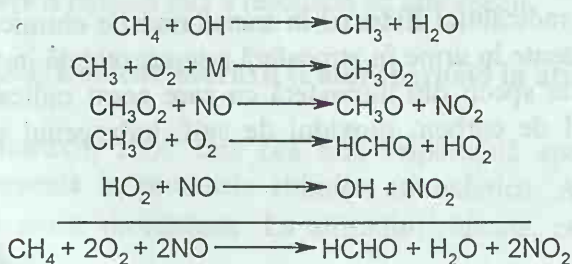


Fig. 4.8. Formarea și reglajul concentrațiilor de radicali hidroxil în troposferă

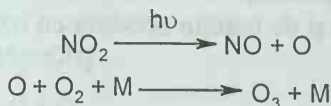
unde: HX – halogenuri de alchil
 C_xH_y – hidrocarburi

În partea B a figurii 4.8 sunt prezentate cele mai importante procese implicate în controlul concentrației radicalilor $\text{HO}\cdot$. Cele din panelul A al figurii controlează concentrațiile reactanților asociați și ale produselor. În pătrățele $\square$ sunt ilustrate rezervoarele pentru speciile din atmosferă iar prin săgeți, reacțiile de transformare într-o etapă sau în mai multe etape $\rightarrow\rightarrow\rightarrow$ ale unei specii în altele inclusiv reacții sau cuantele de lumină implicate.

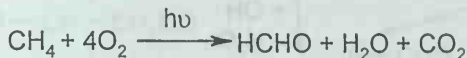
Reacția metanului cu radicalii hidroxil poate servi ca model de oxidare a hidrocarburilor în atmosferă conform setului de reacții:



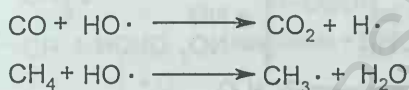
Luând în considerare echilibrul fotochimic NO-NO₂:



astfel că oxidarea metanului la formaldehidă poate fi scrisă:



Radicalii hidroxil sunt îndepărtați cel mai frecvent din troposferă prin reacția cu oxidul de carbon sau cu metan:



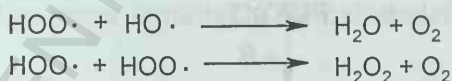
În continuare, radicalul reactiv metil reacționează cu oxigenul formând radicalul peroximetil:



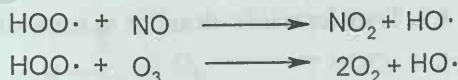
Atomul de hidrogen rezultat din una din reacțiile de mai sus reacționează cu apa și formează radicalul hidroperoxil:



Radicalul hidroperoxil fie determină sfârșitul lanțului (încetarea reacției radicalice înlănțuite) în reacțiile de mai jos:



fie intră în reacții prin care se regenerează radicalul hidroxil:



Concentrația globală a radicalului hidroxil, valoarea medie diurnă sau funcție de sezon este estimată ca $2 \cdot 10^5$ până la $1 \cdot 10^6$ radicali/cm³ în troposferă. Din cauza umidității ridicate și a înaltei radiații solare incidente care conduce la nivele ridicate de O^{*}, concentrația radicalilor HO· este mai mare în regiunile tropicale. Atmosfera sudică are probabil un nivel al concentrației HO· cu aproximativ 20% mai ridicat decât cel din atmosfera nordică datorită activității antropogenice. În atmosfera nordică radicalii HO· sunt consumați în reacția lor cu poluantul CO.

În figura 4.9 și 4.10 sunt prezentate transformările alcanilor, respectiv alchenelor în troposferă în prezența radicalilor hidroxil. În cazul alchenelor setul de reacții poate fi complicat și de reacția acestora cu ozonul din troposferă.

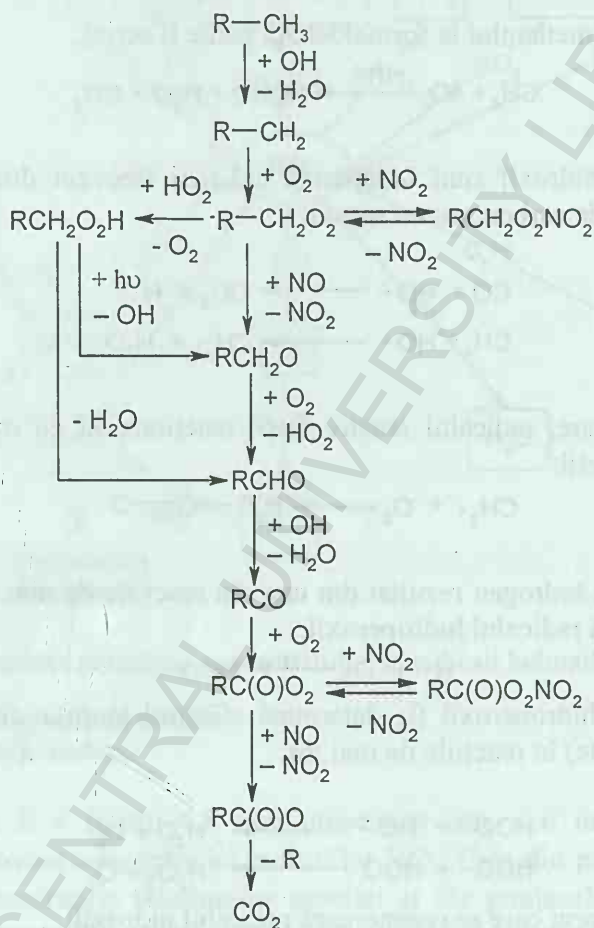
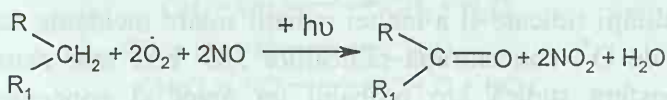


Fig. 4.9. Transformările alcanilor în troposferă

În cazul alcanilor secundari, reacția generală indică formarea cetonelor:



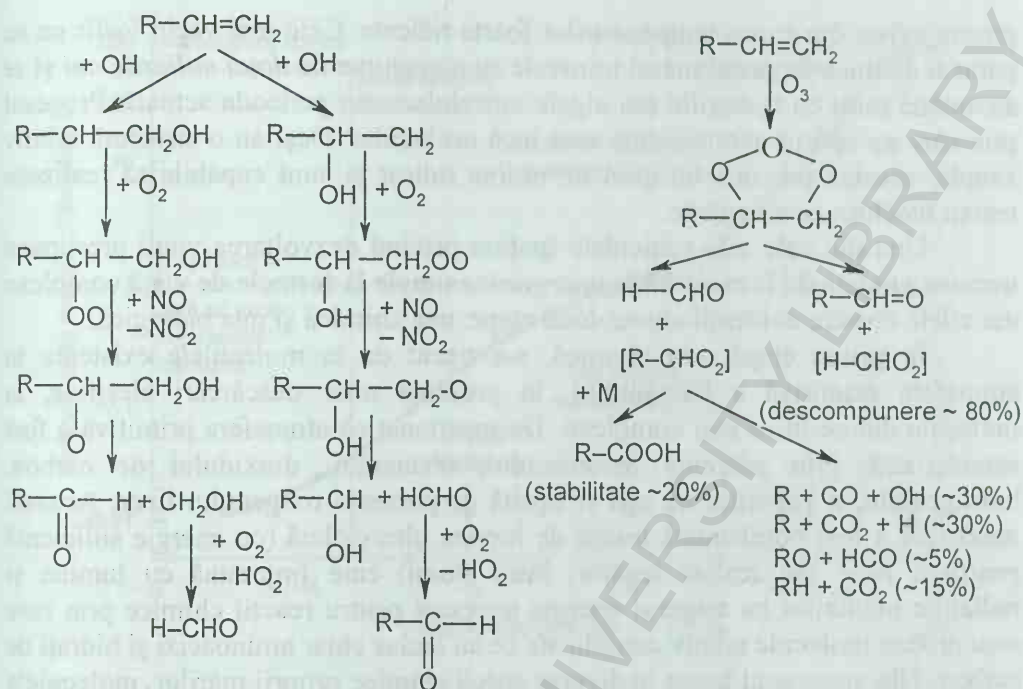
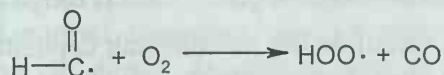
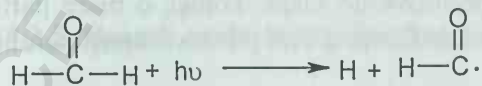


Fig. 4.10. Transformările alchenelor în troposferă care pot fi complicate și de reacția acestora cu ozonul

Radicalul hidroxil, $HOO\cdot$ este un intermediar în numeroase reacții chimice. În afară de formarea radicalului hidroxil în atmosfera poluantă prin reacțiile prezentate anterior, acesta se mai poate forma prin următoarele două reacții care încep cu disocierea fotolitică a formaldehidei ce produce reactantul reactiv formil:



Radicalul hidroxil reacționează mult mai încet cu alte specii comparativ cu radicalul hidroxil. Cinetica și mecanismul reacțiilor radicalului hidroxil sunt dificil de studiat deoarece este anevoios a separa acești radicali liberi de radicalii hidroxil.

4.3.4. Procese chimice și biochimice în evoluția atmosferei

Se știe că a existat o perioadă în dezvoltarea Pământului când suprafața sa era topită. În atare condiții, formele de viață, așa cum le concepem astăzi nu

puteau exista din cauza temperaturilor foarte ridicate. Cele mai vechi fosile ce au putut fi distinse de restul masei minerale au o vechime de *două miliarde ani* și se aseamănă mult cu bacteriile sau algele unicelulare din perioada actuală. Procesul prin care au apărut aceste celule este încă neelucidat. Deși au o structură relativ simplă, acestea prezintă un grad de ordine ridicat și sunt capabile să realizeze reacții biochimice complexe.

Una din cele mai vehiculate ipoteze privind dezvoltarea vieții presupune trecerea gradată de la *moleculele anorganice* simple la formele de viață complexe din zilele noastre evidențiindu-se două etape: una chimică și una biologică.

În prima etapă, cea chimică, s-a trecut de la moleculele existente în atmosfera primitivă a Pământului, în prezența unor descărcări electrice, la molecule din ce în ce mai complexe. De menționat că atmosfera primitivă a fost caracterizată prin prezența amoniacului, metanului, dioxidului de carbon, hidrogenului, a vaporilor de apă și lipsită de prezența oxigenului liber. Această atmosferă a fost bombardată intens de lumina ultravioletă (cu energie suficientă pentru a rupe sau realiza legături între atomi) care împreună cu lumina și radiațiile nucleare au asigurat energia necesară pentru reacții chimice prin care s-au produs molecule relativ complicate ce au inclus chiar aminoacizi și hidrați de carbon. Din amestecul bogat în diverse specii chimice proprii mărilor, moleculele vieții au evoluat. Inițial, formele primitive de viață și-au asigurat energia necesară din fermentarea materiei organice formată prin procese chimice și fotochimice sau chiar ele, au avut capacitatea de a produce materie organică $[\text{CH}_2\text{O}]$ prin fotosinteză:



Fotosinteza a eliberat oxigen, ceea ce a constituit treapta fundamentală pentru producerea masivă a reacțiilor biochimice, care au ca rezultat aproape întreaga cantitate de oxigen din atmosferă.

Este posibil ca inițial, oxigenul produs prin fotosinteză să fi fost chiar toxic pentru formele primitive de viață. Totuși, o mare parte din acest oxigen a fost transformat în oxizi de fier prin reacția cu compuși solubili de fier (II):



Odată formați, oxizii de fier au constituit depozite enorme care sunt astfel dovada faptului că în atmosfera primitivă s-a eliberat oxigen. A fost descoperită și o altă posibilitate și anume ca sistemele enzimatică ale organismelor să fi mediat reacția oxigenului, produs de către produșii reziduali, cu materialul organic în apa mărilor. Ulterior, acest mod de a dispune de produșii reziduali a fost folosit de către organisme pentru a produce energie prin respirație. Acesta este astăzi mecanismul prin care organismele nefotosintetizante obțin energia.

În timp, oxigenul s-a acumulat în atmosferă asigurând o sursă abundentă de oxigen pentru respirație.

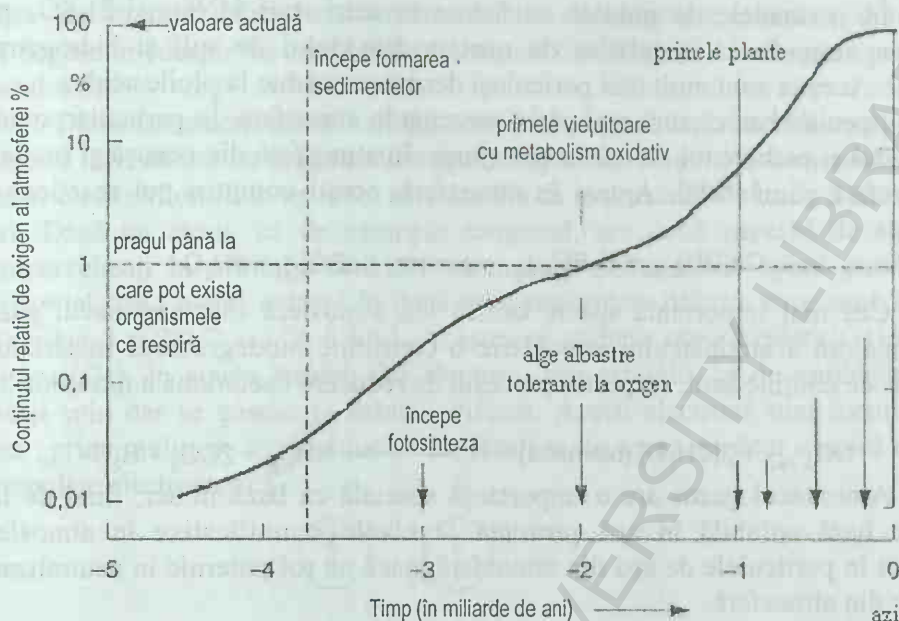
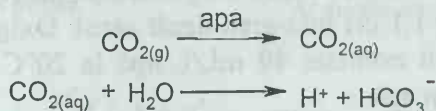


Fig. 4.11. Evoluția concentrației oxigenului pe Terra în ultimele 5 miliarde de ani

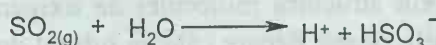
Această acumulare de oxigen mai oferă în plus încă un beneficiu prin faptul că dă posibilitatea formării unui scut față de ozon. Acest scut față de ozon absoarbe radiația ultravioletă ce produce ruperi de legături, absorbție de mare importanță pentru susținerea vieții pe Pământ. Cu acest scut protector pentru țesuturi față de radiația de ultraviolete, Pământul a devenit un mediu exterior mult mai prielnic vieții iar diversele forme de viață au fost capabile să părăsească mediul marin pentru Pământ.

4.3.5. Reacții acido-bazice în atmosferă

În atmosferă se produc și reacții acido-bazice între specii cu caracter acid respectiv bazic. În mod normal, atmosfera este cel puțin slab acidă din cauza prezenței nivelurilor joase de dioxid de carbon care se dizolvă în picăturile atmosferice de apă și disociază lent:



Dioxidul de sulf din atmosferă, prin reacție cu apa formează, la dizolvare în apă un acid mai puternic decât cel format la dizolvarea dioxidului de carbon în apă:

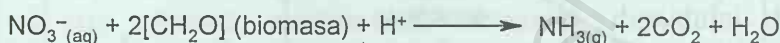


În perioadele de poluare se formează acizii tari HNO_3 și H_2SO_4 prin oxidarea atmosferică a oxizilor de azot, a dioxidului de sulf și hidrogenului sulfurat. Aceștia sunt mult mai periculoși deoarece conduc la ploile acide.

Speciile bazice sunt mai puțin prezente în atmosferă. În particular, oxidul, hidroxidul și carbonatul de calciu pot ajunge în atmosferă din cenușă și rocile de la suprafața pământului. Ajunși în atmosferă, acești compuși pot reacționa cu acizii:



Cea mai importantă specie bazică din atmosferă este amoniacul gazos. Sursa majoră a amoniacului atmosferic o constituie biodegradarea materialului biologic ce conține azot, respectiv procesul de reducere bacteriană a nitraților:



Amoniacul gazos are o importanță specială ca bază în aer, fiind de fapt singura bază solubilă în apă prezentă la nivele semnificative în atmosferă. Dizolvat în particulele de apă din atmosferă joacă un rol puternic în neutralizarea acizilor din atmosferă:



Aceste reacții au trei efecte:

- se produc în prezența ionului de NH_4^+ din atmosferă aflat sub formă de săruri dizolvate sau solide;
- parțial servesc la neutralizarea condițiilor acide din atmosferă;
- produc săruri de amoniu relativ corozive.

4.3.6. Reacțiile oxigenului atmosferic

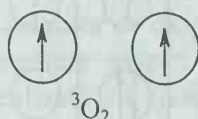
Oxigenul este elementul cel mai răspândit în atmosferă, hidrosferă și litosferă în care se găsește atât în stare liberă cât și sub formă de combinații.

În aerul atmosferic, oxigenul se găsește în cantitate relativ constantă, în jur de 21% deoarece producerea oxigenului este echilibrată de consumul lui. Gaz fără miros și fără gust, în strat subțire oxigenul este incolor iar în strat mai gros apare albastrui. Este de 1,1 ori mai greu decât aerul. Oxigenul se dizolvă relativ puțin în apă, în condiții normale 49 mL/L apă la 20°C ceea ce face posibilă prezența viețuitoarelor în apă.

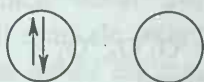
În stare gazoasă, lichidă sau solidă, oxigenul este paramagnetic (are moment magnetic permanent care există și în absența unui câmp magnetic exterior) și o energie de disociere foarte mare, de 496 kJ/mol. Paramagnetismul oxigenului se explică prin structura moleculei de oxigen în care doi electroni necuplați, cu spini paraleli, ocupă fiecare câte un orbital de antilegătură π^* – stare

triplet $^3\text{O}_2$. În afara stării de triplet a moleculei de oxigen se cunosc și două stări mai bogate în energie în care cei doi electroni din orbitalii π^* au spin opus (vezi tabelul 4.8).

Deoarece electronii au sarcini, sunt încărcăți, ei acționează ca magneti cu orientare diferită dar cu magnitudine egală a spinului +1 și -1. Momentul angular total al electronilor dintr-un atom este descris de expresia $2S+1$ unde S este spinul total. Dacă un atom, ca de exemplu oxigenul, are două perechi de electroni neîmperecheați în orbitalii exteriori, atomul își poate alinia spinii paralel sau antiparalel dând astfel naștere la două stări multiplete diferite care sunt $2(1/2 + 1/2) + 1 = 3$ și $2(1/2 - 1/2) + 1 = 1$. Acestea se numesc *stare triplet* ($^3\text{O}_2$) și *stare singlet* ($^1\text{O}_2$). În starea triplet, doi electroni din orbitalii $2p$ de antilegătură au același spin dar se găsesc în orbitali diferiți. Acești electroni sunt menținuți în afara „principiului de excluziune” a lui Pauli și de aceea au doar o mică energie de repulsie electrostatică.



În stare singlet cei doi electroni au spin opus și de aceea repulsia electrostatică poate fi mare rezultând o stare excitată. Oxigenul singlet se poate găsi în două stări energetice $^1\delta$ cu o energie de 92 kJ (22 kcal) deasupra stării fundamentale și $^1\varepsilon$ cu o energie de 155 kJ (37 kcal) deasupra stării fundamentale.



$^1\Delta_g$ sau $^1\text{O}_2$

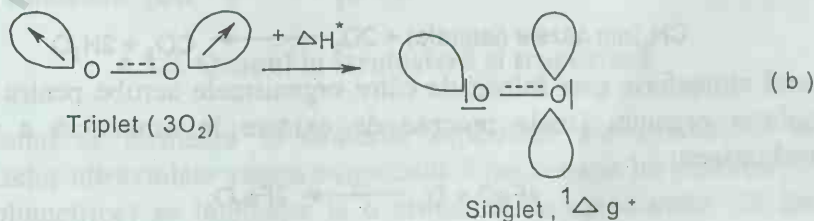
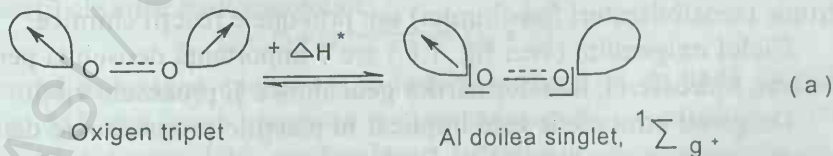
timp de viață teoretic 45 minute



$^1\Sigma_g^+$

durată viață scurtă; se transformă spontan în $^1\Delta_g$

Formarea singletului prin inversarea spinilor în urma depășirii barierei de spin, la o entalpie de activare de 155 kJ/mol, poate fi reprezentată astfel:



Starea de oxigen singlet ($^1\text{O}_2$) este mult mai electrofilă decât starea de oxigen triplet ($^3\text{O}_2$). Oxigenul singlet poate reacționa rapid (de 1 500 de ori mai rapid decât $^3\text{O}_2$) cu regiuni, centre cu densitate mare de electroni, ca de pildă dublele legături $\text{C} = \text{C}$. Peroxizii rezultați pot fi scindați devenind astfel inițiatori ai unor lanțuri de reacție radicalice înlănțuite.

Tabelul 4.8.

Configurația moleculei de oxigen

Energie transformare kJ/ mol	Stări moleculare ^{a)}	π^* Orbitali moleculari		Durata de viață (secunde), în:	
		$2\pi_y$	$2\pi_x$	Fază gazoasă	Fază lichidă
155	Stare de singlet ($^1\Sigma_g^+$)			7-12	10^{-9}
95	Stare de singlet ($^1\Delta_g$; $^1\text{O}_2$)			$3 \cdot 10^3$	$10^{-3} \cdot 10^{-6}$ (b)
	Stare fundamentală ($^3\Sigma_g^-$; $^3\text{O}_2$)			∞	∞

^{a)} Se mai notează în ordine, de sus în jos, prin simbolurile: $^1\text{O}_2$; $^1\text{O}_2$; $^3\text{O}_2$

^{b)} Durata de viață: în apă, 2 μs ; 20 μs în D_2O și 7 μs în metanol.

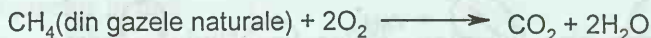
Orbitalii moleculari: $(\sigma_1)^2(\sigma_1^*)^2(\sigma_2)^2(\sigma_2^*)^2(\sigma_2)^2(\pi)^2(\pi^*)^2$

Ordin de legătură (OL) = 2.

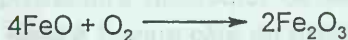
Oxigenul molecular, în stare singlet $^1\text{O}_2$ se formează deci din oxigenul obișnuit triplet $^3\text{O}_2$ prin absorbție de energie. Fiind nestabilă, starea singlet are o viață scurtă trecând în stare triplet prin degajare de energie. Oxigenul singlet mai poate rezulta și prin transfer de energie de la molecule organice excitate electronic (sensibilizatori fotochimici) sau prin unele reacții chimice.

Ciclul oxigenului (vezi fig. 1.8.) are o importanță deosebită pentru chimia atmosferei, hidrosferei, transformărilor geochimice și procesele vieții.

Oxigenul atmosferic este implicat în reacțiile producătoare de energie, ca de exemplu arderea combustibililor fosili:



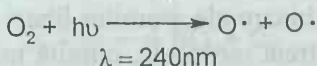
Oxigenul atmosferic este folosit de către organismele aerobe pentru degradarea materialului organic. Unele procese de oxidare în atmosferă a mineralelor consumă oxigen:



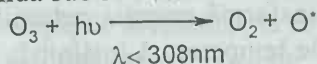
Oxigenul se reîntoarce în atmosferă în urma procesului de fotosinteză:



Datorită rarefierii extreme a atmosferei și efectului radiațiilor ionizante, oxigenul elementar în straturile superioare ale atmosferei există în mare măsură în alte forme decât cea de oxigen biatomic. Astfel, atmosfera superioară conține alături de O_2 , atomi de O , molecule excitate de oxigen O_2^* și ozon O_3 . Oxigenul atomic, O , este stabil în principal în termosferă deoarece aici atmosfera este atât de rarefiată încât o coliziune triatomică, respectiv trimoleculară, ce implică absorbția unei cantități mari de energie necesară pentru reacția oxigenului atomic, se produce rar. În regiunile superioare ale atmosferei, oxigenul atomic este produs în urma unei reacții fotochimice prin absorbție de energie solară:



Disocierea moleculei de oxigen se produce cu *absorbție de energie solară* în timp ce recombinarea atomilor de oxigen cu formarea moleculei se produce cu *degajare de căldură*. Legătura oxigen – oxigen este puternică (577 kJ/mol). Disocierea sa poate fi realizată cu ajutorul radiațiilor ultraviolete din regiunile 135 – 176 nm și 240 – 260 nm ca cele mai eficiente. Deoarece la altitudini foarte mari, disocierea moleculei de oxigen este de fapt inexistentă, la altitudini ce depășesc 400 km, ceva mai puțin decât 10% din oxigen este prezent în formă moleculară. La altitudini ce depășesc 80 km, media greutatei moleculare a aerului este mai mică decât 28,97 g/mol observată la nivelul mării, din cauza concentrației mari de oxigen atomic. Rezultă o „divizare” a atmosferei în două secțiuni, una joasă, cu masă moleculară uniformă și o regiune înaltă, cu masă moleculară neuniformă. Cele două regiuni ale atmosferei sunt denumite **homosferă** respectiv **heterosferă**. Atomii de oxigen din atmosferă pot exista în stare fundamentală, O , și în stare excitată, O^* . Atomii de oxigen excitați sunt produși prin fotoliza ozonului care are o energie de legătură relativ slabă, de 26 kcal/mol la lungimi de undă sub 308 nm:



sau prin reacții chimice înalt energetice:



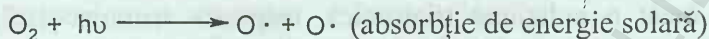
Atomul de oxigen excitat emite lumină cu lungimi de undă de 636 nm, 630 nm și 558 nm care cauzează o „incandescență” a aerului, o radiație electromagnetică foarte slabă **predominant infraroșie** emisă continuu de către Pământ în atmosferă.

4.3.7. Ozonul în stratosferă și troposferă

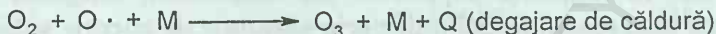
Ozonul se formează în straturile superioare ale atmosferei, în urma acțiunii razelor ultraviolete asupra oxigenului. Concentrația lui maximă (în jur de 10^{-6} % volumetric) se întâlnește la o altitudine de aproximativ 25 km. Deși

foarte redus, conținutul de ozon din atmosferă influențează puternic clima având în același timp și rol de protecție a organismelor vii. Aceasta se explică prin faptul că, datorită absorbției puternice în domeniul UV, ozonul oprește o parte din radiațiile solare, cele cu $\lambda = 200 - 300 \text{ nm}$ împiedicându-le să ajungă la suprafața pământului.

Ozonul se produce prin absorbția de către oxigen a unei cuante de lumină (lungimea de undă a radiației excitante trebuie să fie mai mică decât $242,2 \text{ nm}$):



urmată de o reacție trimoleculară:

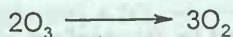


În reacțiile de recombinare ale atomilor liberi de oxigen este necesar ca la ciocnire să participe și o a treia moleculă, numită martor, M (de exemplu, azot) care să preia o parte a energiei degajată sub formă de energie cinetică. Astfel, molecula nou formată s-ar descompune iar, având energia necesară disocierii. În virtutea principiului I al termodinamicii (în particular a legii lui Lavoisier) energia consumată într-o reacție este egală și de semn contrar cu energia consumată în reacția opusă. Adică, *câtă energie se degajă într-o reacție, tot atâta se absoarbe în reacția opusă*. Numai ciocnirile trimoleculare duc la degajarea sub formă de căldură a **energiei de legătură** care se eliberează în momentul formării legăturilor chimice.

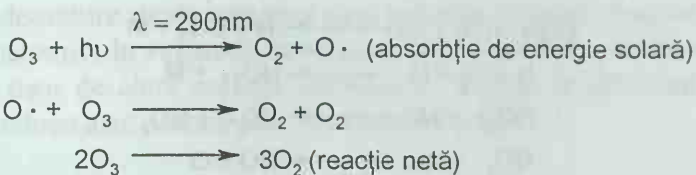
Regiunea în care concentrația de azot este maximă este situată la o înălțime de $25-30 \text{ km}$ în stratosferă și poate ajunge la 10 ppm . Vârful concentrației absolute a ozonului în atmosferă atinge uneori 10^{13} mol/cm^3 la o altitudine de $20-25 \text{ km}$ la care presiunea atmosferică este mai puțin decât a zecea parte din presiunea normală.

Ozonul absoarbe foarte puternic radiațiile ultraviolete din regiunea $220 - 330 \text{ km}$. Dacă aceste radiații nu ar fi absorbite de către ozon, întreaga viață de pe Pământ ar fi expusă efectelor radiațiilor. În urma absorbției radiațiilor electromagnetice, ozonul transformă energia radiațiilor în căldură. Aceasta este responsabilă de maximum de temperatură întâlnit la hotarul dintre stratosferă și mezosferă la o altitudine de aproximativ 50 km . Cauza pentru care maximum de temperatură apare la o altitudine mai mare decât cea la care concentrația ozonului atinge maximum se datorează faptului că ozonul este un absorbant de lumină ultravioletă atât de eficient încât cea mai mare parte din aceste radiații sunt absorbite în partea superioară a stratosferei unde se generează căldură. Numai o mică fracțiune ajunge la altitudine joasă care rămâne relativ rece.

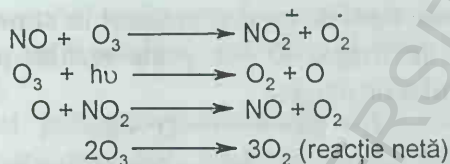
Reacția generală care este:



este favorizată termodinamic, astfel că ozonul este în mod inerent instabil. Totuși descompunerea ozonului cu o viteză de reacție semnificativă implică prezența unor specii catalitice. În unele cazuri descompunerea ozonului se realizează cu eliberare de oxigen atomic:



În fapt, aceste secvențe de reacții nu sunt principalele cauze ale distrugerii totale a ozonului din stratosferă deoarece distrugerea sa este catalizată de un număr mare de constituenți naturali sau poluanți în urme ce includ NO, NO₂, H, HO·, HOO·, ClO, Cl, Br și BrO. În afara speciilor poluante Cl și Br, NO și NO₂ din surse naturale respectiv din surse poluante sunt intermediarii cei mai importanți:



Oxizii de azot, NO_x, implicați în reacțiile de mai sus pot proveni din diferite surse, inclusiv din descărcările electrice din atmosferă. De asemenea, pot fi produși în urma zborurilor avioanelor supersonice. Astfel, în jurul anului 2003 s-a demonstrat că un zbor comercial al supersonicului Concorde pe distanța New York – Londra a indicat cum componentul semnificativ al poluanților oxizi de azot, NO_x, din stratosferă este N₂O:

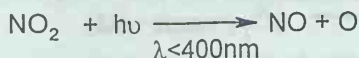
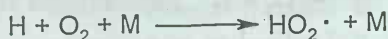
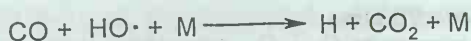


De reamintit, vezi ciclul azotului, figura 1.7, că N₂O este un component natural prezent în atmosferă fiind component major al procesului de denitrificare prin care oxigenul fixat se reîntoarce în atmosferă sub formă gazoasă.

Descompunerea ozonului se produce și pe suprafața solidelor cum sunt oxizii metalici și sărurile rezultate prin extragerea minereurilor. Aerul evacuat spre exterior prin sistemul de ventilație al avioanelor de mare înălțime, trecut peste motoarele fierbinți participă, de asemenea, la descompunerea ozonului.

Constituent esențial al stratosferei, ozonul este un poluant nedorit al troposferei și specia cea mai caracteristică a smogului fotochimic. Este toxic pentru animale și plante și, de asemenea, periculos pentru diferite materiale, ca de exemplu cauciucul.

Radiația ultravioletă, bogată în energie, care asigură scindări moleculei de O₂ pentru a produce oxigenul atomic necesar formării ozonului nu penetrează troposfera. Din acest motiv în troposferă ozonul este generat printr-un lanț de reacții în care sunt implicate diferite specii:

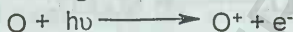


Reacția netă este:



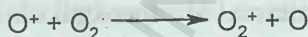
Alte specii prezente în mod normal în atmosferă, ca de exemplu CH_4 , pot fi implicate în formarea ozonului.

În ceea ce privește ionii de oxigen prezenți în atmosferă, un reprezentant al acestora este ionul de oxigen O^+ ce poate rezulta prin acțiunea radiației ultraviolete asupra atomilor de oxigen:



Acesta este ionul pozitiv de oxigen predominant în unele regiuni ale ionosferei.

Ionul de oxigen pozitiv este reactiv putând reacționa cu oxigenul molecular sau cu azotul:



Alți ioni pozitivi ce conțin oxigen și care sunt generați prin fotoionizare directă includ O_2^+ și NO^+ .

4.3.8. Reacțiile azotului atmosferic

Prezent în atmosferă în procent de 78% în volum, azotul din atmosferă constituie un rezervor inepuizabil al acestui element esențial. Figura 1.7, respectiv subcapitolul 2.3.4, au prezentat pe larg ciclul azotului respectiv fixarea și transformările acestuia sub influența microorganismelor. Cantități mici de azot sunt fixate în atmosferă prin descărcările electrice (fulgere, trăsnete). O altă parte este fixată prin procese de combustie în particular prin motoarele cu combustie internă și turbine.

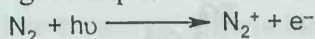
Dacă în perioada premergătoare introducerii pe scară largă a îngrășămintelor de sinteză cu azot, problemele chimiștilor erau concentrate asupra proceselor de denitrificare a solului, ce conduceau la sărăcirea în azot a pământului, astăzi, prin folosirea anuală a milioane de tone de îngrășăminte cu azot, eforturile sunt concentrate asupra posibilei acumulări a unui exces de azot în sol, ape și în oceane.

Spre deosebire de oxigen care este aproape complet disociat la forma de oxigen monoatomic, în regiunile superioare ale troposferei, azotul molecular nu este disociat ușor de către radiația ultravioletă. Totuși, la altitudini ce depășesc 100 km se produce azot atomic prin reacții fotochimice:



De asemenea, unele reacții ale câtorva specii ionice din ionosferă pot genera azot atomic.

Ionul pozitiv N_2^+ este generat prin fotoionizarea atmosferei:



Acest ion pozitiv de azot poate reacționa pentru a forma alți ioni. Ionul NO^+ este una din speciile ionice predominante în așa numita regiune E a ionosferei (stratul ionizant E sau Heaviside aflat la 100 – 120 km, strat ce reflectă noaptea undele medii).

Oxizii de azot poluanți, în particular NO_2 , sunt, așa cum s-a mai menționat, reprezentanții speciilor implicate în poluarea aerului și formarea smogului fotochimic. Ca exemplu, NO_2 , este disociat fotochimic ușor, cu eliberare de NO și oxigen atomic reactiv, procesul primar în formarea smogului:



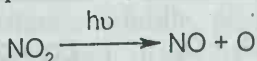
În tabelul 4.9 se dau date privind durata de viață în troposferă a oxidului de azot în prezența ozonului, radicalilor HO_2 , RO_2 , OH respectiv a oxigenului.

Tabelul 4.9.

Durata de viață în troposferă a NO dependent de partenerii prezenți

Reacția ^a	Durata de viață
$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	1 minut
$\text{NO} + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	20 minute
$\text{NO} + \text{RO}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}^{(b)}$	120 minute
$\text{NO} + \text{OH} (+\text{M}) \longrightarrow \text{HNO}_2 (+\text{M})$	27 ore
$2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$	182 zile ^(c)

(a) aceste reacții nu sunt procese pure de degradare iar refacerea NO conform reacției:



durează aproximativ 2 minute;

(b) de exemplu $\text{R}=\text{CH}_3$;

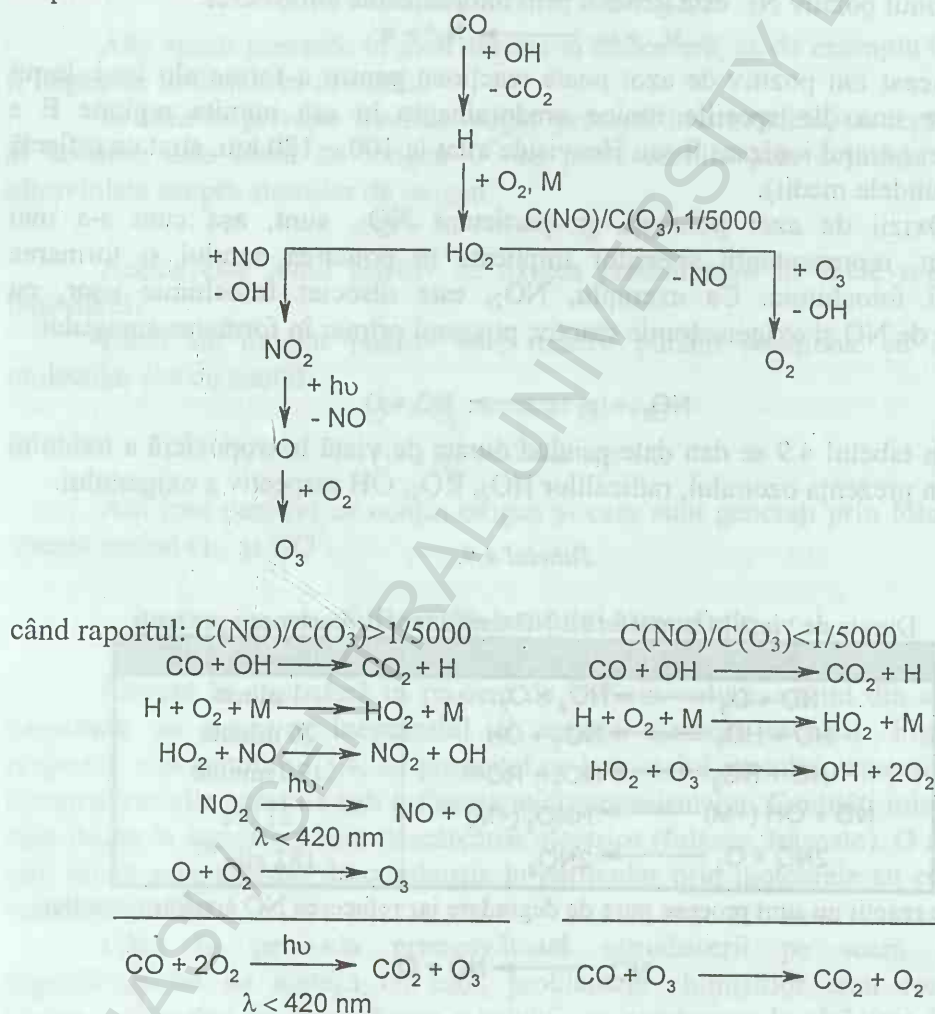
(c) concentrație în volume a NO 50 ppb.

De asemenea, oxidul de azot este implicat în descompunerea ozonului conform reacției:



4.3.9. Degradarea oxidului de carbon în troposferă

Prezent în atmosferă, în aerul uscat, în apropiere de nivelul solului, la nivel de aproximativ $1,2 \cdot 10^{-5}$ în procente de volum (tabelul 4.1), oxidul de carbon este produs, fie prin reacții fotochimice, ca de exemplu fotodisocierea dioxidului de carbon, fie este rezultatul activităților antropogene. La nivelul troposferei, oxidul de carbon suferă o serie de reacții fotochimice prezentate în schema de mai jos și dependente de raportul concentrațiilor oxidului de azot respectiv a ozonului:



4.4. APA ATMOSFERICĂ

În mod normal conținutul de vapori de apă al troposferei variază între 1-3% în volum cu o medie globală în jur de 1%; aerul poate totuși conține mai puțin ca 0,1% sau mai mult decât 5% apă. Pe măsura creșterii altitudinii,

procentul de apă din atmosferă descrește rapid. Apa circulă prin atmosferă în cadrul ciclului hidrologic (fig. 1.3).

Vaporii de apă absorb radiația infraroșie chiar mai puternic decât dioxidul de carbon ceea ce influențează puternic balanța căldurii pe Pământ. Norii formați din vaporii de apă reflectă lumina primită de la Soare având un efect de scădere a temperaturii. Pe de altă parte, vaporii de apă din atmosferă acționează noaptea ca un fel de „pătură” reținând căldura de la suprafața Pământului prin absorbția radiațiilor infraroșii.

În afară de menținerea bilanțului termic al Pământului, apa joacă un rol deosebit în migrarea și transformarea diferitelor substanțe în atmosferă. Principalii componenți ai ciclului hidrologic sunt oceanul mondial, apele subterane, apele de suprafață, zăpada și gheața, „transpirația” plantelor respectiv „expirația” animalelor, scurgerile de suprafață, apa sub formă de vaporii și umiditatea atmosferică.

Apa se evaporă de pe suprafețele acvatice, din sol sau prin transpirație. Ridicându-se în aer și răcindu-se, ea se condensează formând umiditatea atmosferică. Această umiditate, care este purtată de masele de aer, cade sub formă de precipitații pe suprafața uscatului, se infiltrează în sol, formând apele subterane sau se scurge pe suprafața solului dând naștere apelor de suprafață (râuri).

Aproximativ 10% din troposferă este permanent ocupată de nori; partea care revine apei este însă mică, în total $10^{-7} - 10^{-6}$ mol/L. Stratul de nori acoperă peste jumătate din suprafața terestră și are o înălțime de la câteva sute până la mii de metri. Volumul efectiv al norilor se mărește datorită curenților aerieni care îi străbat cu o viteză de la 0,1 m/s până la 10 m/s.

Formarea apei lichide, sub formă de ceață, nori, ploaie este strâns legată de prezența în atmosferă a aerosolilor – particule solide sau lichide care au o viteză de depunere mică și se găsesc în stare de suspensie.

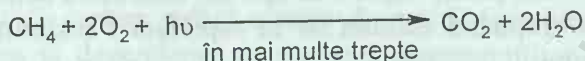
Condensarea vaporilor de apă sub forma unor picături foarte mici are o importanță considerabilă în chimia atmosferei. Fiecare picătură de apă din atmosferă, care se formează prin condensarea vaporilor reprezintă în felul său un minibazin cu o anumită compoziție chimică. La limita de separare aer/apă a acestui microbazin, au loc procese de schimb intens, gaz – lichid cu mediul aerian înconjurător.

În afară de gazele atmosferice solubile, picăturile de apă conțin poluanți atmosferici organici și anorganici atât dizolvați cât și solizi. În consecință, picăturile de apă atmosferice reprezintă adevărate microreactoare gaz – lichid cu o compoziție chimică variabilă și complicată. În acest reactor, sub acțiunea radiației solare și a sarcinilor electrice, pot avea loc diferite transformări chimice, în special cu caracter oxidant, cu participarea oxigenului și a produșilor de activare ai acestuia.

Efectele dăunătoare ale unor poluanți din aer, ca de exemplu coroziunea metalelor de către gazele acide, necesită prezența apei ce poate proveni din atmosferă. Vaporii de apă din atmosferă pot interacționa cu particulele materiale

ale diferiților poluanți din atmosferă reducând prin aceasta vizibilitatea la nivele nedorite.

Tropopauza – zona rece de tranziție de la troposferă spre stratosferă servește ca barieră limitând trecerea apei în stratosferă. Din acest motiv, sursa principală de apă din stratosferă este oxidarea fotochimică a metanului:



Apa, odată produsă, constituie sursa radicalilor hidroxil din stratosferă:



4.5. INFLUENȚA ANTROSFEREI

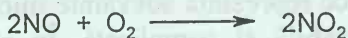
Activitatea omului are o influență enormă asupra atmosferei și chimiei atmosferice. Activitățile agricole, industriale și de transport produc o alterare substanțială a compoziției gazelor în urme din atmosferă. Aceste efecte sunt pronunțate în special în domeniul gazelor de seră – dioxid de carbon, metan, care pot conduce la o încălzire globală și la nivele de ozon atât în troposferă cât și în stratosferă.

Deși intensitatea poluărilor antropogene ale atmosferei este mai mică decât emisia naturală globală, sursele tehnogene duc la mari poluări locale ale mediului aerian.

Poluarea naturală a aerului se produce în urma erupțiilor vulcanice (pe glob există peste 500 de vulcani) și în urma furtunilor de praf mai ales în zonele de stepă.

Deși în proporții globale, admisia în atmosferă a multor substanțe, provenind de la surse antropogene, este mai mică decât cea de la surse naturale, sursele antropogene exercită o influență mai mare asupra aerului atmosferic al orașelor și teritoriilor învecinate cu ele.

Emisiile de NO din surse industriale din mijloacele de transport și probabil cel mai mult prin arderea biomasei conduc la o creștere semnificativă a ozonului troposferic la latitudinile mijlocii și joase unde este un poluant nedorit. Una din proprietățile NO este capacitatea sa de a reacționa cu oxigenul și de a forma NO₂:



Ca urmare a acestei reacții, în gazele de eșapament ale motoarelor cu ardere internă există și o cantitate oarecare de NO₂.

Emisiile de hidrocarburi clorofluorurate (Freon) produc descreșterea cantității de ozon din stratosferă în special în Antarctica, unde ozonul este vital pentru protecție împotriva radiației ultraviolete.

Astăzi se discută tot mai mult fenomenul „spărturii ozonice” arctice. Este neclar dacă „spărtura” a apărut ca rezultat al poluării antropogene a atmosferei sau reprezintă un proces geostrofizic natural. Măsurătorile au demonstrat o creștere a conținutului particulelor ce conțin elor în zona „spărturii” arctice cu aproape 100%, comparativ cu valorile medii. Ca urmare, în stratosferă, deasupra Antarcticii, în lunile de vară au început să apară regiuni cu concentrație de ozon practic zero.

Trecerea în atmosferă a hidrocarburilor clorofluorurate, la nivelul actual va duce în 15-20 ani la micșorarea grosimii stratului (în condiții normale aceasta este de 2,5-3 mm, în funcție de latitudine) și concentrației ozonului în stratosferă cu aproximativ 17% după care se va stabili. Totuși, la suprafața terestră deși nivelul radiației ultraviolete va crește cu aproape 1/3, clima aproape că nu se va schimba.

Deși atmosfera are o capacitate deosebită de autopurificare de poluanții periculoși prin oxidarea acestora, această capacitate este depășită în multe aspecte importante. O problemă specială a viitorului o constituie creșterea poluării în țările în curs de dezvoltare.

4.6. PRINCIPALELE PARTICULE DIN ATMOSFERĂ

Atmosfera este caracterizată prin prezența din abundență alături de impuritățile de tipul substanțelor impurificatoare gazoase (monoparticule /impurități în suspensie în aer ca fum, praf, funingine) a particulelor de dimensiuni variate, de la aproximativ 0,5 μm , proprii particulelor de nisip sau burniță, până la particule de dimensiuni moleculare. Principalii termeni care descriu particulele prezente în atmosferă sunt prezentați în tabelul 4.10. Aceste surse sunt de natură și origini diferite. Astfel, particulele solide foarte mici, includ negrul de fum, iodura de argint, nuclee rezultate din combustibili și din sarea de mare (stropii de apă de mare formează mici particule de aerosoli lichizi; evaporarea apei din aceste particule de aerosoli conduce la formarea de mici particule, nuclee de sare de mare). O mare parte din particulele solide din atmosferă includ praf de ciment, praful ridicat de vânt de pe sol, praf de turnătorie și pulbere de cărbune. Particulele lichide includ picături de ploaie, ceață, stropi de acid sulfuric. Deci, fie de natură organică, fie de natură anorganică, acestea sunt contaminanți foarte importanți ai atmosferei. Dintre sursele majore, proprii atmosferei industriale urbane fac parte patru tipuri mai importante, în general cu dimensiuni mai mici decât 2,5 μm , fiind:

- particule ce provin din combustia cărbunilor;
- sulfuri, azotați datorati industriei chimice asociați cu surse locale de NO_x și NH_3 ;
- aerosoli organici produși prin procesarea chimică a diverșilor compuși organici;

aerosoli din emisiile directe ale motoarelor din traficul rutier.

Compoziția particulelor de aerosoli variază semnificativ odată cu dimensiunile acestora. Particulele foarte mici au tendința să fie acide și cel mai adesea își au originea în gaze ca dioxid de sulf prezent în atmosferă și care sunt transformate în acid sulfuric. Particulele cu dimensiuni mai mari constau din materiale generate, de obicei mecanic, ca de exemplu praful rezultat prin erodarea argilelor. Acestea și au o tendință mare de a fi bazice.

Tabelul 4.10

Termeni folosiți pentru particulele din atmosferă

Termen	Corespunde la
Aerosol	Particule atmosferice de dimensiuni coloidale
Aerosoli condensați	Particule formate prin condensarea vaporilor sau reacțiilor gazelor
Aerosoli de dispersie	Particule formate prin măcinarea solidelor, atomizarea lichidelor sau dispersia prafulilor
Ceață	Nivel ridicat al concentrației picăturilor de apă
Păclă	Descrescerea vizibilității datorită prezenței monoparticulelor
Negură	Particule de lichide
Fum	Particule formate prin combustia incompletă a combustibilului

În țara noastră este standardizată următoarea terminologie (STAS 9081-78):

- *pulberile sedimentabile* sunt pulberi de dimensiuni și densități care le favorizează depunerea conform legii gravitației;
- *pulberile în suspensie* pentru pulberi care rămân în aer timp îndelungat;
- *aerosolii* reprezintă sisteme compuse din particule fine solide sau lichide (sub 100 μ) dispersate într-un gaz;
- *fumul* reprezintă aerosoli vizibili, formați din particule fine solide, provenind din combustibili sau din diferite procese tehnologice.

Așa cum s-a menționat mai sus, în literatura de specialitate pulberile sedimentabile împreună cu pulberile în suspensie sunt numite „particule”, „particule aeropurtate” sau uneori „particule totale în suspensie”.

Toate aceste impurități gazoase și solide care pătrund în atmosferă de la diferite surse industriale se răspândesc la distanțe mari. Concentrația substanțelor poluante din aer, în zonele coșurilor cu fum este aproximativ proporțională cu cantitatea de substanțe evacuate și invers proporțională cu pătratul înălțimii coșului (concentrația maximă a poluanților apare la o distanță de sursă egală de 10-40 ori înălțimea coșului de evacuare). Gradul de diluare a emisiilor depinde nu numai de distanță ci și de vânturile dominante și de condițiile climatice.

Înainte de a discuta probleme legate de epurarea emisiilor gazoase poluante și mai ales a produșilor lor de transformare, produși care de multe ori pot fi cu mult mai periculoși decât emisiile inițiale, vom analiza transformările fizice ale particulelor în atmosferă. Particulele coloidale mici suferă procese de difuziune. Particulele mici coagulează împreună formând particule mai mari. Unul din mecanismele majore prin care particulele sunt îndepărtate din atmosferă îl constituie sedimentarea sau „depunerea lor uscată”, deoarece adeseori ajung la dimensiuni suficiente pentru a se fixa prin coagulare. Al doilea mecanism este de purjare prin intermediul picăturilor de ploaie sau a altor forme de precipitații. De asemenea, particulele pot reacționa cu gazele atmosferice.

Dimensiunile particulelor sunt exprimate în mod uzual prin diametrul lor și mai rar prin raza lor. Dimensiunile particulelor atmosferice acoperă de multe ori mai multe ordine de magnitudine, de la mai puțin decât 0,01 μm până la aproape 100 μm . Volumul și masa particulelor sunt funcții de d^3 , unde d reprezintă diametrul particulelor. Drept urmare, masa totală a particulelor atmosferice este concentrată într-un domeniu mai larg de mărime, în timp ce numărul total și suprafața în care particulele sunt prezente în atmosferă reprezintă o fracțiune redusă.

Viteza cu care particulele atmosferice se depun este dependentă de diametrul particulelor și de densitate. În cazul particulelor sferice cu diametru mai mare decât 1 μm este aplicabilă legea lui Stokes:

$$v = \frac{g \cdot d^2 (S_1 - S_2)}{18\eta}$$

unde: v = viteza de sedimentare, în cm/sec;
 g = accelerația gravitației, în cm/sec²;
 S_1 = densitatea particulelor, în g/cm³;
 S_2 = densitatea aerului, în g/cm³;
 η = viscozitatea aerului, în poise.

Legea lui Stokes poate fi folosită și pentru a exprima diametrul efectiv al particulelor neregulate, nesferice. Aceste diametre sunt numite *diametre Stokes* (diametre aerodinamice). Deoarece densitatea particulelor este adeseori necunoscută pentru S_1 se atribuie o valoare arbitrară de 1 g/cm³. Folosind această valoare, diametrul calculat cu ajutorul legii lui Stokes se numește *diametrul de sedimentare redus*.

Datorită faptului că pentru majoritatea particulelor de aerosoli diametrele și densitățile sunt necunoscute, pentru aceste particule se folosește termenul de diametru median de masă (MMD) pentru a desemna o sferă aerodinamică echivalentă ce are o densitate atribuită de 1 g/cm³, cu o eficiență de 50% (pentru calibrare se folosesc particule de aerosoli standard preparate din polistiren).

Caracteristicile de sedimentare ale particulelor cu diametru mai mic decât 1 μm deviază de la legea lui Stokes, deoarece aceste particule „lunăcă” printre

moleculele de aer. Particulele foarte mici sunt supuse mișcării browniene rezultată în urma mișcării întâmplătoare și coliziunii cu moleculele de aer.

Prin dezintegrarea unor particule mai mari se formează *aerosoli de dispersie* ca particulele de praf din măcinarea, sfărâmarea cărbunilor, ca pulverizările din tunurile de răcire, ca vârtejurile ridicate de pe solurile uscate.

4.7. PROCESE CHIMICE PRIN CARE SE FORMEAZĂ PARTICULELE ÎN ATMOSFERĂ

Diversele procese chimice ce se produc în atmosferă transformă cantități mari din gazele din atmosferă în monoparticule impurificatoare. Printre cele mai responsabile specii chimice pentru această transformare amintim poluanții organici și oxizii de azot care sunt cauza formării ozonului și smogului fotochimic în troposferă. Un control riguros al emisiei de hidrocarburi și oxizi de azot NO_x va reduce cantitatea de smog din atmosferă.

În ultimul deceniu se acordă din ce în ce mai multă importanță chimiei atmosferei, respectiv reacțiilor chimice ce se produc pe suprafața particulelor sau în soluție în cadrul particulelor lichide (fig. 4.12) Se pune întrebarea dacă chimia fazei gazoase atmosferice poate fi comparată direct cu chimia din mediu heterogen care implică particulele? Particulele pot servi ca surse și ramificații pentru speciile participante la reacțiile chimice atmosferice. Suprafața particulelor solide poate absorbi reactanți și produși de reacție, poate servi ca suprafață catalitică, ca suprafață cu sarcină electrică variabilă, ca suprafață fotocatalitică ce absoarbe fotoni, radiații electromagnetice. Picăturile lichide apoase pot acționa ca mediu pentru reacții în soluții inclusiv pentru reacțiile fotochimice ce se produc în soluție.

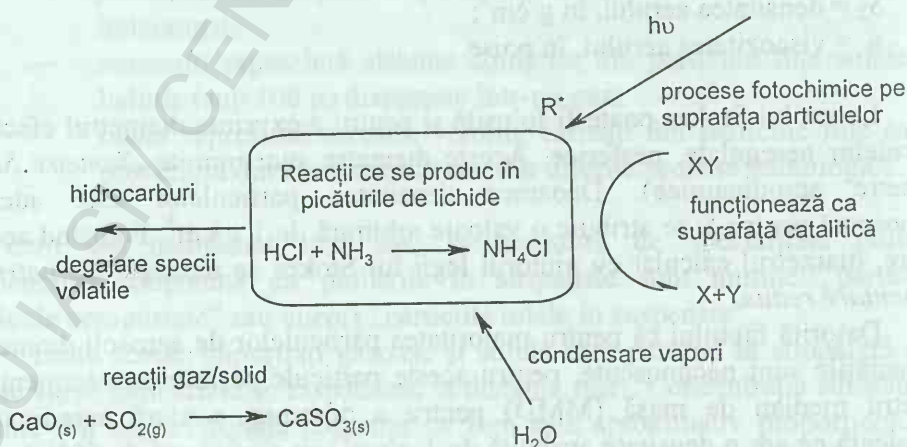


Fig. 4.12. Procese chimice ce se produc pe/în particulele din atmosferă

Reacțiile pe suprafața particulelor atmosferice – aerosoli lichizi, solide uscate sau solide deliquescente la suprafață sunt foarte dificil de studiat. Aceste particule au diametru, suprafață, compoziție chimică foarte diversă.

Unele dintre procesele chimice ce se produc pe suprafața particulelor atmosferice sunt hidroliza N_2O_5 , respectiv procesele pe suprafața particulelor de negru de fum „îmbătrânite” prin oxidare, generare de HONO (un precursor pentru HO), prin reacția oxizilor de azot cu vapori de apă pe suprafața particulelor de negru de fum sau de dioxid de siliciu, reacțiile radicalilor HO cu specii chimice nevolatice absorbite pe suprafața particulelor, absorbția și reacțiile compușilor carbonilici ca acetona pe particule de praf de oxizi sau minereuri.

Un exemplu interesant pentru procese chimice ce au loc pe suprafața particulelor este acumularea sulfatului pe suprafața particulelor de clorură de sodiu rezultate prin evaporarea apei din picăturile de apă de mare pulverizate în atmosferă. Acest fenomen a fost atribuit în parte unui proces care începe prin reacția particulelor deliquescente de clorură de sodiu cu radicali hidroxil:



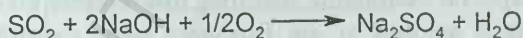
O parte din clorul format, aflat la suprafața particulelor reacționează cu hidroxidul de sodiu:



Odată format și hidroxidul de sodiu reacționează fie direct cu acidul sulfuric atmosferic cu formare de sulfat de sodiu:



fie facilitează oxidarea dioxidului de sulf atmosferic:



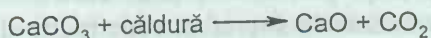
Rezultatul net al procesului este de fapt promovarea oxidării dioxidului de sulf din atmosferă și faptul că particulele de clorură de sodiu conțin cantități semnificative de sulfat de sodiu.

4.7.1. Particule anorganice generate în atmosferă

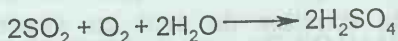
Oxizii metalici constituie o clasă majoră de particule anorganice, prezente în atmosferă. Se formează ori de câte ori se ard combustibili ce conțin metale. De exemplu, prin folosirea drept combustibil a cărbunilor ce conțin pirită, se formează oxizi de fier:



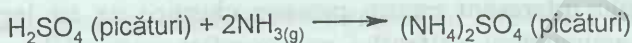
Folosirea uleiurilor combustibile reziduale ce conțin vanadiu eliberează în atmosferă oxid de vanadiu. Prezența carbonatului de calciu în cenușa cărbunilor explică emisia de oxid de calciu în atmosferă prin coșurile de fum:



Un proces obișnuit pentru formarea aerosolilor ceții acide implică oxidarea dioxidului de sulf atmosferic la acid sulfuric, substanță higroscopică, care atrage apa atmosferică și formează mici picături lichide:



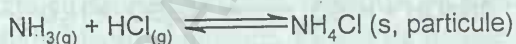
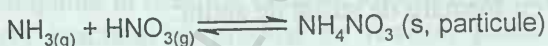
În prezența poluanților bazici din aer, ca de exemplu amoniac sau oxid de calciu, acidul sulfuric reacționează și formează săruri:



În condiții de umiditate scăzută, apa este pierdută din aceste picături astfel că se formează aerosoli solizi.

Emanațiile vulcanice ce conțin SO_2 și H_2S sub formă gazoasă pot fi precursori ale cantităților mari de acid sulfuric purtate apoi la distanțe mari. A fost demonstrat faptul că erupția unui vulcan în Mexic a purtat gazele, respectiv aerosolii de clorură sau sulfat de sodiu rezultați, până în zăpezile din Groenlanda.

Azotul sub formă de săruri de amoniu și nitrați este constituent comun al particulelor anorganice fiind produse prin următoarele reacții reversibile:

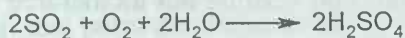


Sărurile de amoniu, nitrați, sulfați, cloruri din atmosferă sunt agenți corozivi ce atacă în special contactele metalice din rețelele electrice.

Sursele biogene asigură și ele formarea unor cantități semnificative de astfel de săruri. Este vorba de amoniacul eliberat prin descompunerea materiei organice. Sulful intră în atmosferă ca H_2S gazos rezultat prin descompunerea substanțelor organice și din procese microbiene anoxice bazate pe utilizarea sulfatului ca acceptor de electroni (oxidant). Din ocean, în urma activității organismelor marine sunt eliberate cantități mari de dimetil sulfit, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. În atmosferă, în urma unor procese chimice oxidative, hidrogenul sulfurat și dimetil sulfitul sunt oxidați la sulfat. Microorganismele dezvoltă cantități semnificative de N_2O gazos care în atmosferă este oxidat la nitrat.

În figura 4.13 sunt prezentați factorii de bază responsabili de compoziția particulelor anorganice din atmosferă. În general, proporția elementelor în aceste particule reflectă abundența relativă a elementelor în materia de origine și se află totodată în corelare cu diversele transformări chimice suferite, transformări care pot schimba compoziția. Un exemplu în acest sens îl constituie particulele de materie mai mari, având ca origine pulverizarea apei oceanelor din regiunea de coastă, ce manifestă o poluare cu dioxid de sulf. Acestea pot avea un nivel anormal de ridicat de sulfat și în mod corespunzător un conținut scăzut de clor.

Acest sulfat provine din oxidarea atmosferică a dioxidului de sulf la ioni de sulfat nevolatil, în timp ce ionul clorură ce provine din clorura de sodiu din apa oceanului poate fi pierdut din aerosolii solizi ca acid clorhidric volatil:



În modificarea particulelor de sare conținute în apa de mare pot fi implicați și alți acizi în afara acidului sulfuric. Deficiența marcantă de clor la 50 km de coastă, evidențiată prin microscopie electronică în cazul particulelor de sare provenite din apa oceanului, a fost atribuită atât prezenței poluantului acid azotic care a determinat formarea de nitrați, cât și reacțiilor radicalului hidroxil cu clorura de sodiu:

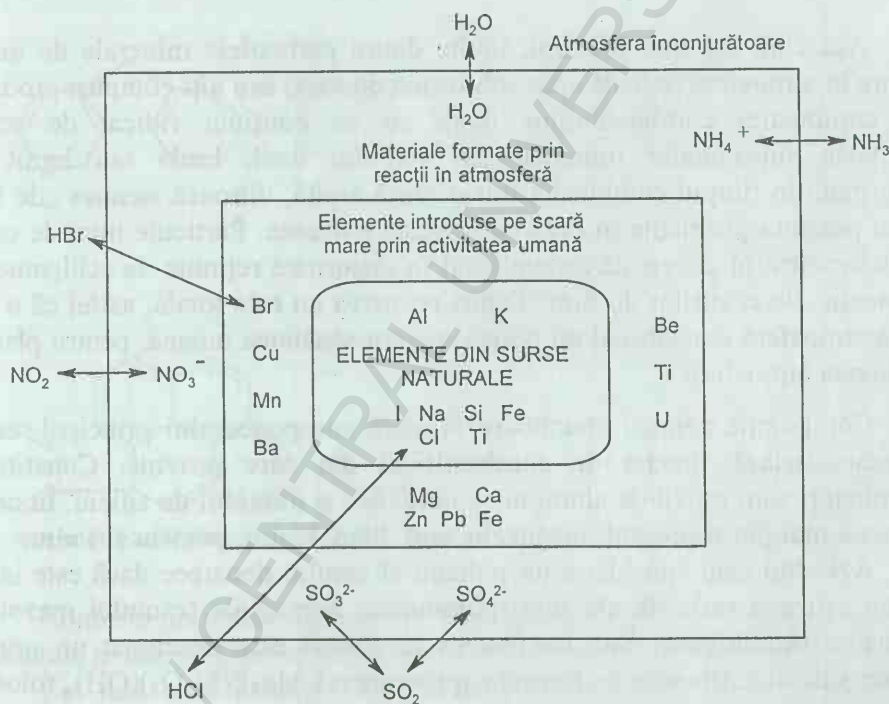


Fig. 4.13. Principalii componenți ai particulelor anorganice din atmosferă și originea lor

În atmosferă există particule anorganice ce conțin nivele semnificative de Zn, datorate acțiunii contaminanți a poluanților. Majoritatea elementelor anorganice tipice, prezente la nivel de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sunt aluminiu, calciu, carbon, fier, potasiu, sodiu și siliciu, majoritatea provenind din surse terestre. Au fost observate, dar la nivele mai scăzute, cupru, plumb, titan și chiar stibiu, beriliu, bismut, cadmiu, vanadiu. Sursele unora dintre aceste elemente sunt:

- **Al, Fe, Cu, Si** – enzimele solului, praful provenit din roci, cărbunele combustibil;
- **C** – combustia incompletă a combustibililor cocs, mangal etc.;
- **Na, Cl** – aerosoli marini, clor rezultat din incinerarea deșeurilor polimere organohalogenate;
- **Sb, Se** – elemente foarte volatile având ca posibilă sursă combustia uleiurilor, cărbunelui sau gunoiului menajer;
- **V** – combustia reziduurilor petroliere (în special al celor provenind din țițeiul din Venezuela);
- **Zn** – are tendința să apară în particule mici rezultate probabil prin combustii;
- **Pb** – din arderea combustibililor cu tetraetilplumb ca și din deșeuri ce conțin plumb.

Așa cum s-a mai precizat, multe dintre particulele minerale de materie prezente în atmosfera poluată apar sub formă de oxizi sau alți compuși produși în urma combustiei combustibililor fosili cu un conținut ridicat de cenușă. Majoritatea substanțelor minerale din cărbunii fosili huiă sau lignit sunt transformate în timpul combustiei într-o masă topită, vitroasă, cenușa „de fund” care nu prezintă probleme în ceea ce privește poluarea. Particule mici de cenușă zburătoare intră în gazele de ardere fiind în majoritate reținute de echipamentele de protecție ale coșurilor de fum. Totuși reținerea nu este totală, astfel că o parte intră în atmosferă constituind un pericol pentru sănătatea umană, pentru plante și vizibilitatea atmosferică.

Compoziția cenușii zburătoare în afara componentului principal, carbon elementar variază funcție de combustibilul din care provine. Constituenții predominanți sunt oxizii de aluminiu, calciu, fier și dioxidul de siliciu. În cenușa zburătoare mai pot fi prezenți magneziu, sulf, titan, fosfor, potasiu și sodiu.

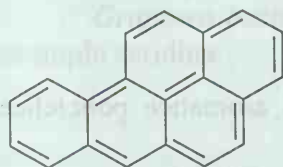
Azbestul este considerat un poluant al aerului deoarece dacă este inhalat el poate cauza o serie de afecțiuni pulmonare, tumori ale țesutului mezotelial, carcinoame bronhogene. Sub denumirea de azbest este desemnat un grup de minerale silicaticice fibroase cu formula aproximativă $Mg_3P(Si_2O_5)(OH)_4$ folosit pe scară largă în industrie.

4.7.2. Particule organice generate în atmosferă

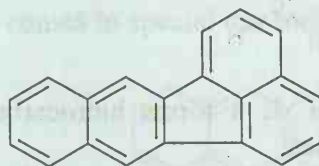
O cantitate importantă de particule de materie organică sunt produse de către motoarele cu combustie internă prin procese complicate care implică piro sinteza și compuși cu azot, hidrocarburi polimere. La generarea particulelor organice în atmosferă contribuie și uleiurile lubrifiante și aditivii conținuți de către acestea. S-a demonstrat că benzina, motorina folosite în automobile cu și fără catalizator, în motoare diesel, generează peste 100 tipuri de poluanți în

atmosferă. Printre cei mai evidenți se remarcă *n*-alcanii, acizii *n*-alcanoici, diverse benzaldehide, acizi benzoici, azonaftaline, hidrocarburi poliaromate (PAH_s), compuși poliaromatici oxigenați, triterpene pentaciclice și sterani. Ultimele două grupe de poluanți sunt caracteristice în special gazelor de ardere ce provin de la petrol și mai puțin din uleiurile lubrifiante.

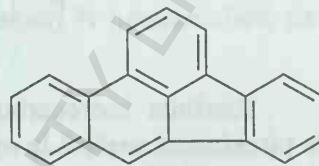
Hidrocarburile aromatice policiclice sunt reprezentate de antracen, fenantren, naftalină, piren și diverse hidrocarburi aromatice policiclice:



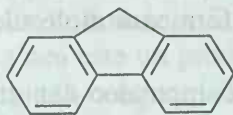
Benzo[a]piren*



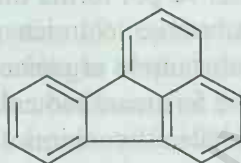
Benzo[k]fluorantren



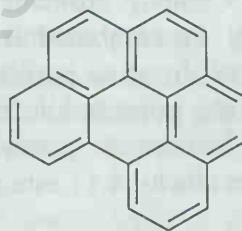
Benzo[b]fluorantren



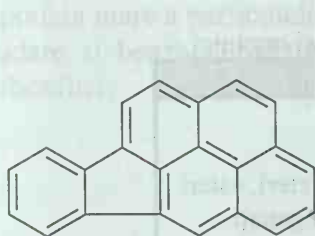
Fluoren



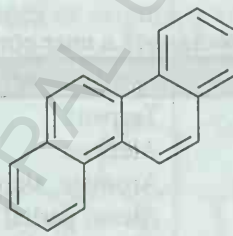
Fluorantren



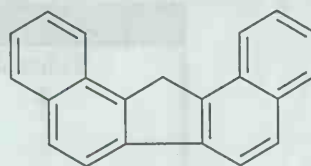
Benzo[ghi]perilen



Indenol [1,2,3-ed] piren



crisen



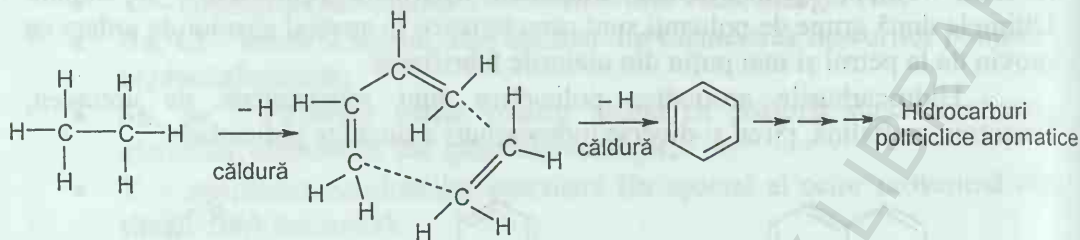
benzo [j]-fluorantren

Conform normelor Agenției de Protecția mediului din Statele Unite (EPA) substanțele notate cu asterisc trebuie verificate și determinate în apă potabilă.

Cel mai citat exemplu de particulă organică din clasa hidrocarburilor aromatice polinucleare este benzo[a]-pirenul, compus pe care organismul uman îl poate metaboliza la o formă carcinogenă.

Interesant este faptul că hidrocarburi cu masă moleculară foarte mică, compuși ce includ chiar metanul, pot funcționa ca precursori pentru sinteza compușilor policiclici aromatici în condiții caracterizate prin deficit de oxigen, prin **pirosinteză**. La temperaturile proprii acestora, ceva peste 500°C, legăturile C-H și C-C sunt scindate homolitic și se formează radicali liberi. Radicalii liberi suferă reacții de dehidrogenare și de combinare, reacții care duc la formare de cicluri aromatice care rezistă la degradare termică.

Pornind de la etan, procesul de formare a hidrocarburilor policiclice aromatice poate fi reprezentat de reacția:



Tendința hidrocarburilor de a forma hidrocarburi aromatice policiclice prin pirosinteză variază în ordinea:

hidrocarburi aromatice > cicloolefine > olefine > parafine

Compuși aromatici policiclici se pot forma din alcanii cu moleculă mare, prezenți în combustibili și în substanțe chimice prin procesul de **piroliză** industrial. În urma pirolizei, din substanțele organice se formează molecule mai mici și mai puțin stabile, respectiv se formează radicali.

În ceea ce privește reactivitatea fotochimică a compușilor din diferite clase, în tabelul 4.11 este prezentată o apreciere calitativă a acestora.

Tabelul 4.11.

Reactivitatea fotochimică a unor compuși organici

Reactivitate	Substanța
Ridicată	Terpene
	Alchene
	Aromate, alcooli, eteri, esteri
	Alcani parțial halogenați
Scăzută	Alcani total halogenați metan

În ceea ce privește compoziția particulelor organice din atmosferă, aceasta cuprinde o mare varietate de compuși. Pentru analiză, aceste particule pot fi colectate într-un filtru, extrase cu solvenți organici, fracționate în 3 grupe: *neutră*, *acidă* și *bazică* care apoi sunt analizate cromatografic și prin spectroscopie de masă pentru determinarea constituenților specifici.

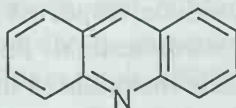
Gruparea neutră:

- sunt predominante hidrocarburile alifatică și aromatice precum și fracțiuni oxigenate;
- fracțiunea alifatică a acestui grup conține procente ridicate de catene hidrocarbonate lungi predominând cele cu 16-28 atomi de carbon. Aceștia sunt compuși relativ nereactivi, fără o toxicitate deosebită, fără implicare în procesele chimice ce se produc în atmosferă;

- fracțiunea de hidrocarburi aromatice conține hidrocarburi policiclice aromatice cancerigene;
- fracțiunile oxigenate conțin aldehide, cetone, epoxizi, peroxizi, eteri, chinone și lactone dintre care unii compuși pot fi mutageni sau cancerigeni.

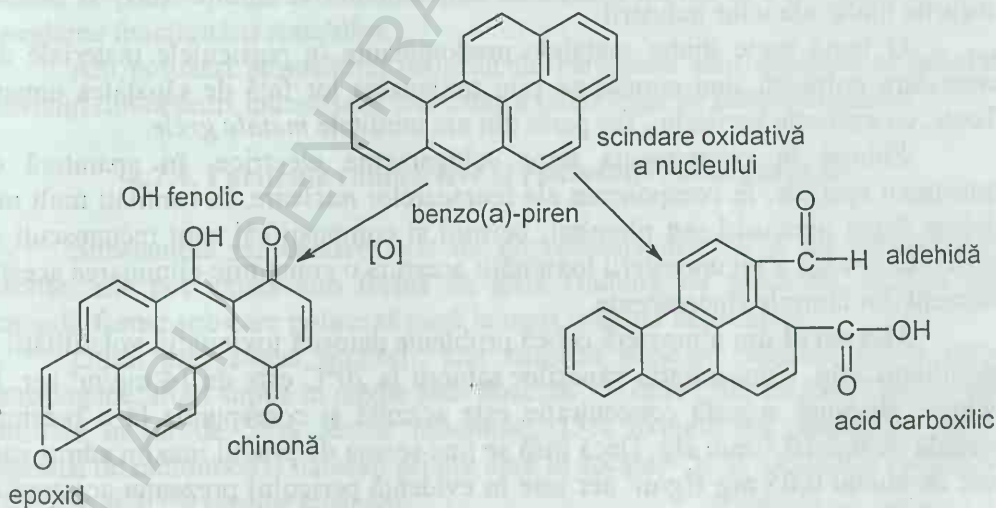
Gruparea acidă conține acizi grași (lauric, miristic, palmitic, stearic, behenic, oleic și linoleic) și fenoli nevolatili.

Gruparea bazică constă în special din hidrocarburi N-heterociclice, ca de exemplu acridina:



Hidrocarburile aromatice policiclice atmosferice sunt prezente aproape exclusiv în fază solidă, absorbite în bună parte pe particulele de funingine. Chiar funinginea este un produs de condensare al hidrocarburilor aromatice policiclice. Funinginea conține 1-3% hidrogen și 5-10% oxigen, ultimul datorându-se unei oxidări parțiale la suprafață.

Benzo(a)-pirenul absorbit pe funingine dispare foarte rapid în prezența luminii prin formare de produși oxigenați. Formarea acestora este favorizată de suprafața mare a particulelor, ceea ce asigură o viteză de reacție mare. Producții de oxidare ai benzo(a)-pirenului includ epoxizi, chinone, fenoli, aldehide și acizi carboxilici:



Motoarele diesel emit nivele apreciabile de particule cu conținut ridicat de cărbune. Deși majoritatea acestor particule au un diametru aerodinamic mai mic decât 1 μm , o parte pot exista ca și agregate – clustere cu diametru de până la 30 μm , formate din câteva mii de particule mici. Formate în principal din carbon

elementar, aceste particule pot conține până la 40% materie organică reprezentată de hidrocarburi și derivați funcționali ai acestora ce includ și compuși organici cu sulf sau azot.

Particulele din atmosferă au numeroase efecte nedorite:

- reducerea și distorsionarea vizibilității;
- inhalate pe căile respiratorii sunt periculoase pentru sănătate; particulele ceva mai mari sunt reținute în cavitatea nazală și în faringe, în timp ce particulele foarte mici ajung și sunt reținute în plămâni, unde fie sunt expulzate prin intermediul mecanismului de expulzare propriu speciei animale respective, fie sunt preluate de către mucus până în tractul gastrointestinal. Există însă pericolul ca din sistemul respirator particulele materiale să intre direct în sistemul circulator sau în sistemul limfatic și să fie purtate spre diferite organe pe care le afectează;
- repartizarea compușilor organici semivolatili între aer și particule care apoi se pot depune, inclusiv produșii organici, pe vegetație, sol și structuri din atmosferă.

4.7.3. Metale toxice în atmosferă (Substanțe toxice aeropurtate)

Substanțele toxice aeropurtate pot fi de origine organică sau anorganică. Fiind ușor antrenate de vânt, ele pot fi găsite uneori la distanțe mari de locul de emisie – pătrundere în atmosferă. Emisiile de substanțe toxice aeropurtate ajung în atmosferă direct sau indirect prin intermediul fumului captat și evacuat prin coșurile înalte ale unor industrii.

O bună parte dintre metalele predominante în particulele materiale din atmosfera poluantă sunt cunoscute prin toxicitatea lor față de sănătatea umană. Toate, cu excepția beriliului, fac parte din așa numitele *metale grele*.

Folosit în componența unor echipamente electrice, în aparatură de transmisii spațiale, în componente ale reactoarelor nucleare, în cantități mult mai reduse decât mercurul sau plumbul, beriliul și compușii săi sunt recunoscuți ca toxici. O dovadă a recunoașterii toxicității acestuia o constituie eliminarea acestui element din lămpile fluorescente.

Mercurul din atmosferă ridică probleme datorită toxicității, volatilității și mobilității sale. Concentrația vaporilor saturați la 20°C este de 14 mg/m³ aer. În valoare absolută această concentrație este scăzută și corespunde la o presiune parțială de 0,2 · 10⁻³ mm Hg. Dacă însă se ține seama de pragul maxim admis care este de numai 0,05 mg Hg/m³ aer iese în evidență pericolul prezenței acestora în atmosferă. O bună parte intră în atmosferă sub formă de vaporii de mercur elementar din combustia cărbunilor ca și din erupțiile vulcanice. În atmosferă se găsesc și alți compuși volatili ai mercurului cum sunt bromura sau alte săruri de metil mercur, compusul dimetilmercur.

Dintre metalele grele, toxice, prezente în atmosfera urbană, pe primul loc în ceea ce privește nivelul, este **plumbul**. Nivelul acestuia atinge nivelul toxic față de viețuitoare. Datorită folosirii timp de decenii a benzinei cu adaos de tetraetilplumb, particulele de halogenură de plumb au fost emise în atmosferă în cantități mari. Formarea halogenurilor de plumb se datorează purjării cu derivați halogenați de tip dicloretan și dibrometan pentru a preveni acumularea oxidului de plumb în interiorul motorului:



Halogenurile de plumb formate sunt suficient de volatile pentru a fi eliminate prin sistemul de evacuare dar în atmosferă condensează și formează particule. De la începutul anilor 1970, în jur de 200 000 tone de plumb au intrat în atmosferă anual în Statele Unite.

Prin reducerea folosirii combustibililor cu plumb, astăzi nivelul plumbului în atmosferă înregistrează uşoare scăderi.

Alte metale prezente în atmosfera poluată sunt cadmiu, crom, vanadiu, nichel și metaloidul arsen. Un pericol grav îl reprezintă poluarea aerului cu **cadmiu**. Sursele principale de poluare în acest caz sunt metalurgia feroasă, arderea cărbunelui, arderea petrolului. Emisiile antropogene de cadmiu în atmosferă depășesc cu mult emisiile din surse naturale. Apa precipitațiilor conține 50 mg/L Cd. Aceeași cantitate ajunge în organismul omului matur împreună cu hrana și aerul. În mod obișnuit din aceasta se rețin în organism numai 2 μg Cd iar restul se elimină în 24 de ore. Prin acțiunea cronică a concentrațiilor mici de cadmiu se poate ajunge la îmbolnăvirea sistemului nervos și a țesutului osos, la dereglarea funcționării rinichilor.

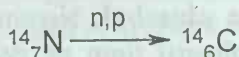
Alți poluanți atmosferici deosebit de periculoși sunt compuși ai **taliului** proveniți din deșeuri industriale, care conțin taliul legat de resturi organice.

4.7.4. Particule radioactive și radioactivitatea naturală

Substanțele radioactive sunt de proveniență diversă și au caracteristici diferite. Ele pot exista sub formă de gaze (radon), de particule, pulberi sau aerosoli, forme sub care poluează până la mari înălțimi atmosfera.

Omul este supus iradierii, atât datorită surselor naturale cât și celor antropogene, fiind supus în medie unei doze de 3,6 mSv (360 mrem). Din această cantitate în jur de 56% revine radonului, 15% expunerilor medicale, 10,8% ingerării de radionuclizi naturali printre care în special ^{40}K și ^{14}C , 7,8% radiațiilor γ terestre și 7,5% razelor cosmice.

Radiația cosmică are o intensitate care poate varia în timp. De asemenea, intensitatea radiației crește de la Ecuator la poli. Pe suprafața Terrei, la nivelul mării între 40-50° latitudine nordică, cad în jur de 100 particule cosmice/m²·sec. Majoritatea acestor particule este formată din protoni, neutroni și mezoni. Neutronii formează cu azotul din aer ^{14}C :



Radionuclizii produși în atmosferă prin acțiunea radiației cosmice asupra nucleelor includ ^7Be , ^{10}Be , ^{14}C , ^{39}Cl , ^3H , ^{22}Na , ^{32}P și ^{33}P .

Fondul de radiații γ terestru depinde de concentrațiile minereurilor radioactive din sol și de adâncimea la care se află. Pe suprafața pământului există zone cu expunere mai ridicată, zonele cu zăcăminte de uraniu sau de alte zăcăminte minerale, conținând substanțe radioactive, ca zăcămintele de *toriu*, așa numitele *nisipuri monazitice*. Deși în aceste cazuri expunerea este de sute de ori mai ridicată decât media iradierii cu raze γ naturale din sol, nu s-a evidențiat o incidență mărită a cancerului printre locuitorii zonelor respective.

Ingerarea de izotopi radioactivi este inevitabilă atâta timp cât în toate alimentele se găsește carbon radioactiv – generat de neutronii din razele cosmice – ca și potasiu radioactiv, provenit din sărurile minerale. Izotopul ^{40}K este prezent în sărurile de potasiu naturale alături de izotopii stabili. Izotopul ^{14}C generează în jur de 1% din radioactivitatea corpului uman.

Radioactivitatea naturală suplimentară este cauzată de aducerea la suprafață a minereurilor radioactive, infiltrarea unei părți din substanțele radioactive în apele freatice și depozitarea unor deșeuri bogate în astfel de substanțe în halde, la suprafață, de obicei în apropierea minelor de uraniu. Prin diferite procedee tehnologice aplicate minereurilor, se pot forma aerosoli cu praf radioactiv, care se poate împrăști pe mari suprafețe din jurul uzinelor producătoare.

Termocentralele cu cărbuni reprezintă o altă sursă de radioactivitate naturală suplimentară, datorită faptului că substanțele radioactive din cărbune se concentrează în cenușă unde pot atinge concentrații de 4-10 ori mai mari decât în cărbunele din care provin. Haldele de cenușă sunt o sursă de radioactivitate suplimentară, ca și particulele de cenușă scăpată prin filtre și răspândită prin fum.

Sursa naturală cea mai semnificativă de radionuclizi în atmosferă rămâne radonul, gaz nobil produs prin descompunerea radiului. Radonul poate intra în atmosferă sub forma unuia din cei doi izotopi ^{222}Rn (timp de înjumătățire 3,8 zile) sau ^{220}Rn (timp de înjumătățire 54,5 secunde). Ambii izotopi sunt emițători de particule α transformându-se în ^{218}Po , ^{214}Po și în final în izotopul stabil ^{210}Pb . Primii produși, ^{218}Po și ^{216}Po nu sunt gaze, dar rezultând prin dezagregarea în aer a radonului, se fixează pe particulele materiale existente în atmosferă, pot fi inhalați și se pot fixa în organism, în special în plămâni, emițând particule α deosebit de periculoase (de 20 de ori mai periculoase decât razele X). S-a demonstrat că în locuințele (Colorado, SUA) construite cu material contaminat cu reziduuri de la prelucrarea uraniului, există o concentrație mai mult sau mai puțin staționară de radon (^{222}Rn), provenit din descompunerea succesivă a elementelor precursorare din familia ^{238}Kr (timp de înjumătățire 10,3 ani).

Acesta este emis în atmosferă în urma funcționării reactoarelor nucleare și procesării combustibilului necesar funcționării acestora.

Printre radioizotopii detectați în ploile care au căzut după detonare de armament nuclear fac parte ^{91}Y , ^{141}Cl , ^{144}Cl , ^{147}Nd , ^{147}Pm , ^{149}Pm , ^{151}Sm , ^{153}Sm , ^{155}Eu , ^{156}Eu , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{132}Te , ^{140}Ba . Viteza de deplasare a particulelor radioactive în atmosferă este funcție de dimensiunea particulelor.

4.8. CONTROLUL EMISIEI DE PARTICULE ÎN ATMOSFERĂ

Îndepărtarea particulelor de materie din curențele de gaz este cel mai folosit procedeu pentru controlul poluării aerului. Există numeroase procedee care diferă prin eficacitate, complexitate și cost. Selectarea sistemelor depinde de încărcătura particulelor, de natura particulelor (distribuția ca mărime), de tipul de sistem folosit.

4.8.1. Îndepărtarea particulelor prin sedimentare și inerție

Cel mai simplu mijloc de îndepărtare a particulelor solide din curentul de gaze este **sedimentarea**, fenomen ce se produce continuu în natură. Dintre sursele de emisii gazoase ce conțin particule solide amintim: cuptoarele de ardere a piritei, concentratoarele de acid sulfuric, cuptoarele de negru de fum, morile de ciment, uscătoriile de ciment, de calcar și de gips, de clorură de calciu.

Depunerea particulelor solide sub influența forței gravitaționale este folosită în mod curent pentru eliminarea prealabilă a particulelor grele din curentul de gaz. În camerele de sedimentare a pulberilor, gazul ce conține pulberi este despărțit în curenți paraleli, orizontali cu ajutorul unor rafturi (polițe). În timpul trecerii prin instalație, praful se depune pe polițe.

Sedimentarea gravitațională a particulelor este mărită prin creșterea dimensiunii particulelor care se produce spontan prin coagulare. Astfel, în timp, dimensiunile particulelor cresc iar numărul de particule în masa de aer vehiculată descrește. Mișcarea browniană a particulelor cu dimensiuni mai mici decât $0,1\ \mu\text{m}$ este prima responsabilă pentru contactul dintre ele și producerea coagulării. Particulele cu raza mai mare decât $0,3\ \mu\text{m}$ nu difuzează în cantitate apreciabilă și astfel servesc ca receptori primari pentru particulele mici.

Îndepărtarea particulelor prin inerție este un mecanism eficient bazat pe modificarea bruscă a direcției fluxului gazos. Eficiența captatorilor inerțiali (de exemplu cicloane sau separatoare de praf cu jaluzele) depinde de raza drumului particulelor în mișcare rapidă, de curbura mai mare a curentului de aer și mai puțin de drumul curentului ca întreg. De aceea, când fluxul gazos este filat printre palete, printr-un ventilator sau printr-un racord tangențial de gaz, particulele materiale pot fi colectate pe pereții separatorului deoarece ele sunt forțate în afară de către forța centrifugă.

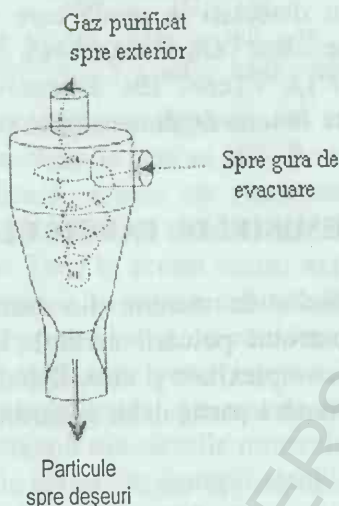


Fig. 4.14. Schema de principiu a unui ciclon

Principiul funcționării desprăfuitoarelor centrifugali constă în turbulentizarea jetului de gaze în partea superioară, mai largă a instalației. Sub acțiunea forței centrifuge, particulele de praf sunt aruncate spre pereții instalației și cad într-o pâlnie conică. Gazul epurat este evacuat din instalație prin conducta centrală.

4.8.2. Îndepărtarea particulelor prin filtrare

Particulele pot fi îndepărtate din emisiile gazoase industriale și prin filtrare. Cele mai simple sunt filtrele sac (fig. 4.15), filtre tubulare prevăzute cu saci confecționați din țesături diferite și suspendați vertical deasupra unor grile tubulare, deschiderea sacului de filtrare fiind fixată pe grilă. Gazele industriale conținând particule solide, intră în saci și ies din aceștia traversând țesătura. Deoarece în timp, țesătura se poate colmata (înfunda), este necesar ca sacii să fie scuturați la intervale regulate cu ajutorul unor dispozitive speciale.

Cu toate că sunt relativ simple, filtrele cu saci sunt eficiente pentru îndepărtarea particulelor din emisiile de gaze. Sunt îndepărtate particulele cu diametru în jur de $0,01\ \mu\text{m}$ și eliminarea este foarte eficientă pentru particulele cu dimensiuni mai mari decât $0,5\ \mu\text{m}$.

Eficiența îndepărtării particulelor prin filtrare este sporită prin folosirea electrofiltrelor. Acestea se bazează pe faptul că aplicând între doi electrozi o diferență de potențial foarte mare (de ordinul a zeci de mii de volți, 30 000-50 000), se poate produce ionizarea aerului.

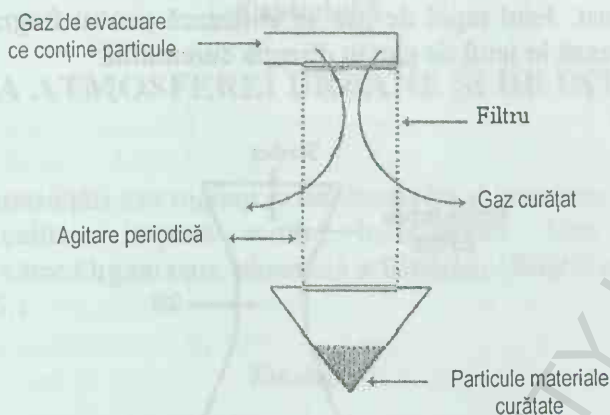


Fig. 4.15. Schema filtrului cu saci

Particulele aerosolilor pot dobândi sarcini electrice. Într-un câmp electric, astfel de particule sunt supuse unei forțe, F (dyne) de valoare:

$$F = Eq$$

unde E = gradientul de tensiune (statvolt/cm);

q = sarcina electrostatică a particulei (în unități electrostatice).

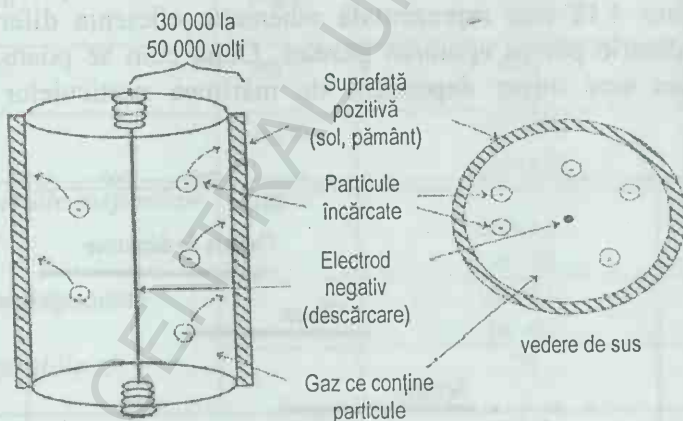


Fig. 4.16. Diagrama schematică a unui filtru electrostatic

Sub efectul câmpului electric fiecare din ionii formați se deplasează spre electrodul de semn opus. La impactul cu electrozii, particulele își pierd sarcina și se depun.

Scruberele permit contactul dintre curentul de gaze și particulele fine sau apa pulverizată. Prin folosirea de particule de apă relativ mari pentru a capta particule mici, mărimea acestora crește în mod efectiv astfel că devin capabile să se depună mult mai rapid. Pentru aceasta se folosesc diferite scrubere.

În cazul îndepărtării particulelor cu ajutorul scruberelor Venturi (fig. 4.17), jetul de gaz se îngustează în difuzor și trece cu viteză mare (60-150 m/s)

printr-un gât îngust. Jetul rapid de gaz se utilizează pentru fragmentarea soluției care se administrează în jetul de gaz în direcția curentului.

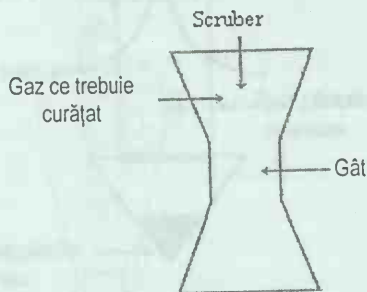


Fig. 4.17. Schema de principiu a unui scrubber Venturi

Electroscruberele umede aplică o încărcare electrică particulelor din curentul de gaze ale unui scrubber umed. Astfel, particulele mari și unii dintre contaminanții gazoși sunt îndepărtați. Particulele mai mici au tendința de a induce sarcină opusă în particulele de apă în scrubber și în materialul său de umplură și sunt îndepărtate astfel prin atracție de către părțile cu sarcină opusă.

În figura 4.18 este reprezentată schematic eficiența diferitelor sisteme folosite în industrie pentru epurarea gazelor. După cum se poate observa tipul sistemului ales este direct dependent de mărimea particulelor din emisiile gazoase.

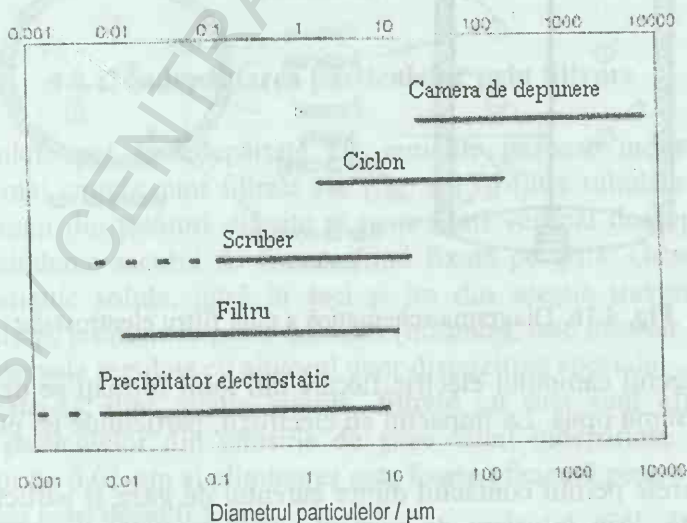


Fig. 4.18. Instalații de îndepărtare a particulelor funcție de dimensiunile acestora din emisiile gazoase industriale

Capitolul 5

CHIMIA ATMOSFEREI URBANE ȘI DE INTERIOR

În numeroase țări sau regiuni există încercări și propuneri de a standardiza condițiile de calitate impuse aerului înconjurător. Una dintre acestea, recomandată de către Organizația Mondială a Sănătății (WHO) este prezentată pe scurt în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1

Principalele limite fixate de către Organizația Mondială a Sănătății pentru calitatea aerului

Poluant	Unități	Maxim timp – valoarea concentrației medii	Timp mediu ^a
Dioxid de sulf	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	500 350 100-150 40-60	10 minute 1 oră 24 ore 1 an
Oxid de carbon	mg/m^3	30 10	1 oră 8 ore
Dioxid de azot	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	400 150	1 oră 24 ore
Ozon	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	150-200 100-120	1 oră 8 ore
Particule materiale suspendate	$\mu\text{g}/\text{m}^3$		
Negru de fum		100-150 40-60	24 ore 1 an
Total particule suspendate		150-230 60-90	24 ore 1 an
Particule respirabile (inhalabile)		70	24 ore
Plumb	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	0,5-1	1 an

a – Timpul mediu se referă la perioada în care valorile medii nu depășesc valorile limite de concentrație fixate.

În metropolele cu peste 10 milioane de locuitori problema poluării atmosferei este și mai gravă. Valorile medii ale particulelor suspendate variază între 200-600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ cu momente sau situații când pot depăși 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Sănătatea umană este afectată de aceste valori mari dependent de natura particulelor. Particulele derivate din cărbune ca și cele din categoria particulelor respirabile sunt în mod special periculoase.

5.1. MONOXIDUL DE CARBON

Cele mai importante surse antropogene de oxid de carbon sunt transportul auto, întreprinderile industriale, centralele termoelectrice, gospodăria comună și agricultura. Conținutul de oxid de carbon în aerul nepoluat este destul de mic: 0,05–0,1 ppm dar din păcate masa sa în atmosfera terestră ajunge la peste $5 \cdot 10^8$ tone. Cantitatea totală de oxid de carbon rezultat în urma activității umane reprezintă peste 30% din conținutul total de oxid de carbon din atmosferă. O bună parte din oxidul de carbon apare ca intermediar în oxidarea în troposferă a metanului de către radicalii hidroxil:



Degradarea clorofilei din plante în lunile de toamnă eliberează oxid de carbon în cantități ce reprezintă peste 20% din totalul anual. Sursele antropogene contribuie cu 6% din totalul emisiilor de oxid de carbon iar restul oxidului de carbon din atmosferă provine din surse necunoscute. Acestea includ unele plante și organisme marine cunoscute ca *Siphonofore*, *ordinul Hydrozozona*. Descompunerea unor materiale vegetale, altele decât clorofila, pot produce prin descompunere oxid de carbon.

Nivelele de oxid de carbon în atmosfera urbană indică o corelare pozitivă cu densitatea traficului vehiculelor și o corelare negativă cu viteza vântului.

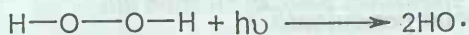
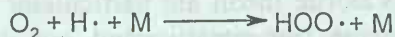
Deși motoarele cu combustie internă sunt sursele primare localizate ca poluanți prin emisiile de oxid de carbon, măsurile de control ale nivelului acestora sunt concentrate asupra automobilelor. Emisia de oxid de carbon a automobilelor poate fi determinată prin dotarea obligatorie a automobilelor cu neutralizatoare catalitice (epurare gaz-catalitică) montate în sistemul de emisie a motorului. Sistemul asigură oxidarea oxidului de carbon la dioxid de carbon.

În ceea ce privește soarta oxidului de carbon din atmosferă, faptul că nivelul atmosferic al oxidului de carbon nu este mare demonstrează existența unor procese ce decurg cu consum de oxid de carbon astfel că timpul mediu de existență al acestuia în atmosferă este în jur de 6 luni.

Este general acceptat că îndepărtarea oxidului de carbon din atmosferă este realizată prin reacția acestuia cu radicali hidroxil:



Radicalii hidroxil sunt regenerați prin setul de reacții:

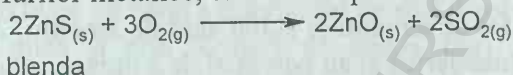


Pot acționa pentru îndepărtarea oxidului de carbon din atmosferă și unele microorganisme din sol.

5.2. DIOXIDUL DE SULF

Componentii inițiali ai ciclului sulfului sunt reprezentați de către H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, SO_2 , SO_3 și de sulfați. Arderea combustibililor pe bază de cărbune și a combustibililor lichizi produce emisii antropogene de dioxid de sulf de milioane de tone având ca rezultat poluarea excesivă a atmosferei în special în jurul marilor orașe.

Conținutul de sulf în cărbune este destul de mare. În timpul arderii, o parte din sulf se transformă în dioxid de sulf, iar o parte rămâne în zgură, în stare solidă. La arderea produselor petroliere se formează cu mult mai puțin dioxid de sulf decât la arderea cărbunelui. Unul din procesele industriale care generează un nivel ridicat de SO_2 este calcinarea minereurilor cu sulf. Acest proces reprezintă, de fapt, oxidarea sulfurilor metalice, ca de exemplu:



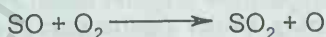
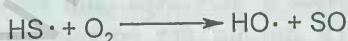
În paralel cu poluarea antropogenă apare o poluare nonantropogenă cu sulf care intră în atmosferă mai ales ca dioxid de sulf și hidrogen sulfurat din emisiile vulcanice, respectiv ca dimetil sulfură și hidrogen sulfurat rezultate din descompunerea biologică a materiei organice și reducerea sulfatului. Odată eliberat, hidrogenul sulfurat nu rămâne în atmosferă, fiind convertit rapid la dioxid de sulf conform reacției generale:



De fapt, reacția inițială implică extragerea unui atom de hidrogen de către radicalul hidroxil:



urmată de cele două reacții:



Prin intermediul microorganismelor anaerobe au loc diferite procese de descompunere a produșilor organici. Ca rezultat, sulful conținut în ei formează compuși gazoși. Totodată, unele bacterii anaerobe folosesc drept oxidant anionul sulfat dând naștere unor compuși gazoși ai sulfului. Principala sursă a acestor compuși sunt mlaștinile, zonele de flux și reflux, deltele râurilor și unele soluri care conțin cantități mari de compuși organici. Suprafața mării și oceanelor poate degaja, de asemenea, cantități considerabile de compuși gazoși ai sulfului inclusiv dimetilsulfuri. Trebuie menționat că din sulfații de proveniență marină nu se poate forma acid sulfuric și deci, picăturile de apă care ajung în atmosferă de pe suprafața mărilor și oceanelor nu contribuie la formarea ploilor acide. Influența lor se resimte doar la formarea norilor și a precipitațiilor.

Sursa antropogenă inițială a dioxidului de sulf este cărbunele ce conține sulf ce trebuie îndepărtat cu cheltuieli mari pentru a menține emisia de dioxid de sulf la nivele acceptabile. Aproximativ jumătate din sulful prezent în cărbune se

află sub formă de pirită iar cealaltă jumătate sub formă de sulf organic. Arderea pirităi produce dioxid de sulf conform ecuației:



De subliniat că în jur de 98% din sulful prezent este transformat în dioxid de sulf și numai 1-2% în trioxid de sulf.

Pătruns în atmosferă, dioxidul de sulf este implicat în numeroase reacții chimice. Aceste reacții sunt influențate de o serie de factori ca: temperatura, umiditatea, intensitatea luminii, transportul atmosferic și caracteristicile suprafeței particulelor materiale. Ca și alți poluanți gazoși, dioxidul de sulf reacționează formând particule materiale care apoi se depun sau sunt purtate din atmosferă de către picăturile de ploaie sau alte procese. Producții de reacție ai dioxidului de sulf sunt responsabili de formarea aerosolilor. În cele din urmă, o parte din dioxidul de sulf din atmosferă este oxidat cu formare de acid sulfuric și sulfați, în special sulfat de amoniu și sulfat acid de amoniu. Aceștia contribuie la apariția turbidității atmosferice și au potențial de a induce schimbarea climei.

Dioxidul de sulf poate reacționa în atmosferă funcție de diversele condiții atmosferice prin una din căile:

- reacții fotochimice;
- reacții fotochimice și chimice în prezența oxizilor de azot sau hidrocarburilor, în primul rând alchene;
- procese chimice în picăturile de apă, în primul rând în cele care conțin săruri metalice și amoniac;
- reacții pe particulele solide din atmosferă.

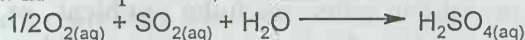
Reacțiile fotochimice sunt probabil unele dintre reacțiile prin care se realizează oxidarea atmosferică a SO_2 . Așa cum s-a mai menționat, lumina cu lungime de undă peste 218 nm nu are energie suficientă pentru a produce fotodisocierea moleculei de SO_2 , motiv pentru care reacțiile fotochimice ca atare, în troposferă nu au importanță semnificativă. Pe de altă parte, oxidarea dioxidului de sulf la nivel de 1 ppm în atmosfera nepoluată este un proces lent. De aici concluzia că alte specii poluante trebuie implicate în procesele ce au loc într-o atmosferă poluată cu SO_2 .

Prezența hidrocarburilor și a oxizilor de azot crește mult viteza reacției de oxidare a SO_2 atmosferic. Hidrocarburi, oxizii de azot și lumina ultravioletă sunt componenții care determină formarea smogului fotochimic (vezi 5.7). Aceste condiții nedorite sunt caracterizate printr-un nivel înalt al diferitelor specii oxidante (oxidanți fotochimici) capabile să oxideze moleculele de dioxid de sulf. Printre acestea amintim radicalii, speciile și moleculele de tip $\text{HO} \cdot$; $\text{HOO} \cdot$; O , O_3 , NO_3 , N_2O_5 , respectiv speciile radicalice organice ce conțin oxigen $\text{ROO} \cdot$ și $\text{RO} \cdot$. Deși ozonul este un produs important al smogului fotochimic se pare că oxidarea dioxidului de sulf de către ozon în fază gazoasă este prea înceată pentru a fi luată în considerare. Se pare însă că procesul are importanță când se produce în

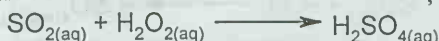
prezența particulelor de apă. Procesul de oxidare în interiorul aerosolilor de apă este mai complicat, el implicând transportul SO_2 gazos și a oxidantului în faza apoasă, difuzia speciilor în picăturile de apă, hidroliza și ionizarea SO_2 , oxidarea:



În absența speciilor catalitice, reacția cu oxigen molecular dizolvat în faza apoasă este prea înceată pentru a fi semnificativă:



Peroxidul de hidrogen este un agent important de oxidare din atmosferă, ce reacționează cu dioxidul de sulf dizolvat conform reacției generale:



Reacția majoră se produce între peroxidul de hidrogen și ionul HSO_3^- cu formarea ca intermediar a acidului peroximonosulfuros $\text{HO}-\text{O}-\text{SO}_2^{2-}$.

Reacția de oxidare cu ozon a dioxidului de sulf dizolvat este lentă. Reacția își menține viteza mică și prin formare de HSO_3^- (aq) dar pe măsură ce se modifică și crește pH-ul (prezența de amoniac) viteza de reacție crește:



Ionii Fe(III) și Mn(II) dizolvați în apă au, de asemenea, efect catalitic.

În reacția generală a acestei oxidări, agentul oxidant H_2O_2 , $\text{HO}\cdot$ sau O_3 este reprezentat prin $[\text{O}]$ iar S(IV) este SO_2 aq, HSO_3^- aq, SO_3^{2-} aq.

Cea mai importantă reacție în fază gazoasă prin care are loc oxidarea SO_2 este adăugarea radicalilor hidroxil în urma căreia se formează un nou radical care este eventual transformat în sulfat:



Îndepărtarea dioxidului de sulf din atmosferă se poate realiza și prin reacții fotochimice în mediu heterogen, pe suprafața particulelor solide care funcționează ca centri de nucleere. Aceștia acționează ca și catalizatori și cresc în dimensiuni prin acumularea produșilor de reacție. Astfel de particule, care constau din carbon elementar contaminat cu hidrocarburi aromatice polinucleare produse prin combustie incompletă a cărbunilor, catalizează oxidarea dioxidului de sulf la sulfat.

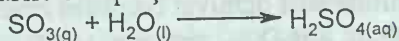
Particulele de oxizi metalici de aluminiu, calciu, crom, fier, plumb sau vanadiu pot de asemenea cataliza, după absorbție pe suprafața lor, oxidarea dioxidului de sulf din atmosferă.

Dioxidul de sulf este unul dintre cele mai nocive gaze poluante răspândite în atmosferă. Este periculos pentru sănătatea oamenilor ce suferă de boli ale căilor respiratorii. Există o dependență liniară între concentrația dioxidului de sulf din aer și numărul de îmbolnăviri de bronșită cronică a populației.

Dioxidul de sulf atmosferic este dăunător pentru plante, unele specii fiind afectate mai mult decât altele. Expunerea acută la nivele ridicate de dioxid de sulf gazos produce moartea țesuturilor frunzelor, așa numita „necroză a frunzelor”. Expunerea cronică a plantelor la dioxid de sulf cauzează cloroza, decolorarea sau

îngălbenirea porțiunilor verzi, normale ale frunzelor. Lezarea plantelor crește odată cu creșterea umidității relative. Plantele sunt expuse mai mult lezării de către dioxidul de sulf atunci când stomatele lor sunt deschise. Pentru cele mai multe plante, stomatele sunt deschise în timpul zilei când pericolul este deci mai mare. Expunerea îndelungată dar la nivele scăzute de dioxid de sulf poate reduce randamentul în producția de grâne ca secară sau grâu.

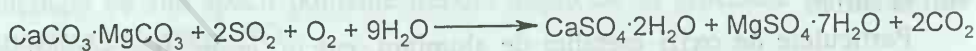
Principalul prejudiciu adus mediului ambient se datorează nu atât dioxidului de sulf ci produsului său de oxidare, trioxidul de sulf. Trioxidul de sulf gazos se dizolvă în picăturile de apă și formează acid sulfuric:



Formarea acidului sulfuric în umiditatea atmosferică conduce la **ploi acide**. Evident că acestea determină și ele distrugerea plantelor, în special a coniferelor.

Ploile acide acționează și asupra structurii solurilor. La acidularea solului are loc spălarea calciului, magneziului, potasiului, crește mobilitatea metalelor toxice, se schimbă compoziția microorganismelor din sol. Din cauza căderii ploilor acide se micșorează pH-ul bazinelor cu apă dulce iar aceasta determină moartea peștilor și a altor microorganisme acvatice. În mediu acid crește solubilitatea multor metale și aceasta duce la poluarea chimică a ecosistemelor acvatice și a solului. Prin creșterea solubilității hidroxidului de aluminiu în mediu acid, concentrația Al^{3+} în apă poate depăși $0,2 \text{ mg/m}^3$ apă, concentrație la care este toxic pentru pești. În plus, deoarece Al^{3+} reacționează cu fosfații, contribuie la micșorarea rezervelor nutritive din bazinele acvatice.

Unul dintre cele mai costisitoare efecte ale poluării atmosferei cu dioxid de sulf este deteriorarea materialelor de construcție. Calcarul, marmura, dolomita (carbonat de calciu și magneziu) sunt atacate de către dioxidul de sulf. Se formează produși, care fie că sunt solubili în apă, fie că materialele sunt acoperite de o crustă solidă aderentă, care în afară că afectează aspectul exterior, afectează integrarea structurală și viața clădirilor ridicate cu aceste materiale. În ciuda faptului că și oxizii de azot NO_x atacă aceste materiale, analiza chimică a crustelor formate arată că sunt predominanți sulfații de calciu respectiv magneziu. Reacția de formare a crustelor este următoarea:



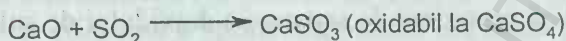
La rândul lor, ploile acide produc corodarea intensă a construcțiilor metalice, a suprafețelor vopsite, a clădirilor și monumentelor de artă. În cazul monumentelor din marmură, acestea sunt distruse prin reacția:



S-au pus la punct numeroase procedee pentru îndepărtarea sulfului și oxizilor de sulf din combustibili înainte de folosirea lor, ca și din gazele eliminate în coșurile de fum, după combustie. Pentru îndepărtarea particulelor de pirită din cărbuni se pot folosi fie tehnici de separare fizică, fie metode chimice. O primă măsură constă în spălarea sulfului din combustibili. Cheltuielile făcute cu

instalația de spălare ca și cu manopera pot fi recuperate într-o anumită măsură prin obținerea din apele de spălare a acidului sulfuric. O soluție provizorie în vederea micșorării concentrației de SO_2 în vecinătatea sursei de poluare ar fi construcția de coșuri înalte, unele depășind 300 m prin care sunt evacuate emisiile de SO_2 . Soluția are însă dezavantaje prin faptul că emisiile, purtate de vânt, pot produce ploi acide pe suprafețe întinse, la distanțe mari față de sursă.

O altă soluție o reprezintă arderea cărbunilor în pat fluidizat pe un strat fin divizat de calcar sau dolomită menținut în stare fluidizată prin injectare de aer. Sub acțiunea căldurii are loc calcinarea pietrei de var iar oxidul de calciu format absoarbe dioxidul de sulf:



Numeroasele procedee studiate pentru îndepărtarea dioxidului de sulf din emisiile coșurilor de fum variază prin natura adsorbentului, mijlocul de contact al gazului de coș cu adsorberul și de faptul că produsul final este uscat sau nu. Procesul de epurare a unui gaz (*scrub* în limba engleză) se realizează în scrubere, instalații așezate în imediata vecinătate a punctului de colectare a emisiilor. În cazul emisiilor de SO_2 acestea, în mod obișnuit, sunt transformate cu ajutorul scruberelor umede în acid sulfuric.

Când dioxidul de sulf este dizolvat în apă, ca parte a procedului de epurare a gazelor cu ajutorul scruberelor umede se stabilește un echilibru între SO_2 gazos și SO_2 dizolvat:



Acest echilibru este descris de legea lui Henry:

$$[\text{SO}_{2(\text{aq})}] = K \times P_{\text{SO}_2}$$

unde: $[\text{SO}_{2(\text{aq})}]$ este concentrația dioxidului de sulf molecular dizolvat;

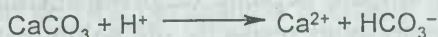
K este constanta lui Henry;

P_{SO_2} este presiunea parțială a dioxidului de sulf gazos.

În prezența bazelor, echilibrul dintre SO_2 gazos și SO_2 dizolvat este deplasat puternic spre dreapta de către reacția:



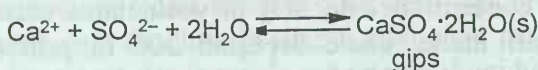
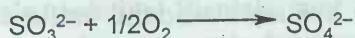
În prezența suspensiei de carbonat de calciu, ionul de hidrogen este consumat în reacția:



Concomitent are loc și o reacție dintre carbonat de calciu și dioxidul de carbon din gazele de coș:



În paralel se mai produc și următoarele reacții:

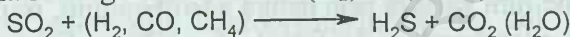


Gipsul rezultat este valorificat ca produs comercial.

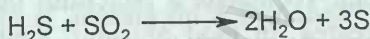
Când în locul calcarului (piatra de var) se folosește în scrubler o suspensie de hidroxid de calciu obținută prin dizolvarea oxidului de calciu, absorbantul inițial, apare o sursă de ioni hidroxil și deci un pH mai ridicat al suspensiei care are o tendință mai puternică de a absorbi dioxidul de carbon din gaze:



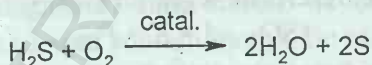
Dacă se aplică procedeul de separare a dioxidului de sulf printr-un proces cu un scrubler uscat se poate produce transformarea poluantului în hidrogen sulfurat prin reacția sa cu gazul de sinteză (H_2 , CO , CH_4):



Ulterior, prin procedeul Claus, hidrogenul sulfurat se oxidează până la sulf elementar:



Hidrogenul sulfurat ca atare este conținut în cantități mici în petrol și în gazele naturale dar se formează și prin reducerea SO_2 în procesul de gazeificare a cărbunelui. Procesul de epurare a gazelor de H_2S este mai simplu și se realizează mai complet decât cel al epurării de SO_2 . În prima etapă, hidrogenul sulfurat este absorbit în soluții apoase de carbonat de sodiu sau potasiu, de amoniac sau hidroxid de fier după care este oxidat catalitic:



Hidrogenul sulfurat poate fi reținut și prin adsorbție pe cărbune activ sau prin adsorbție pe schimbători de ioni polimeri. În acest ultim procedeu pentru reținerea hidrogenului sulfurat, la fel ca și a mercaptanilor și fenolilor se folosește frecvent *striparea* numită și *desorbție*. Striparea este o operație unitară, prin care un compus dizolvat este îndepărtat prin acțiunea unui gaz numit „antrenant”, al cărui rol este de a produce în faza gazoasă o cădere parțială a presiunii componentului. Ca mediu de stripare se folosește abur, gaze arse sau un amestec al acestora. Striparea se realizează în coloane de contact (de stripare) prevăzute cu talere sau cu un absorbant. Compușii îndepărtați sunt incinerați (arși). Eficiența procesului de stripare depinde de pH-ul mediului, de temperatura de stripare și de natura compusului respectiv, de solubilitatea acestuia în apă, de punctul de fierbere etc.

Prin reacții similare decurg și procesele de epurare a gazelor de sulfuri organice și tiofen. Aceasta implică transformarea lor prealabilă în hidrogen sulfurat, în prezența unor catalizatori speciali pe bază de cromat de aluminiu, cobalt – molibden, oxizi de zinc.

5.3. OXIZII DE AZOT

Poluarea atmosferei cu oxizi ai azotului nu este considerabilă decât în regiunile cu industrie chimică dezvoltată, respectiv în regiunile din jurul uzinelor de fabricare a acidului azotic. În ansamblu, oxizii de azot au influență atât locală, cât și globală asupra mediului ambient. Ei joacă un rol principal în formarea smogului fotochimic și contribuie la distrugerea stratului de ozon.

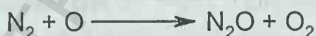
Dintre sursele naturale de poluare a atmosferei cu compuși ai azotului amintim: degajări din sol, descărcări electrice, arderea biomasei.

În atmosferă, în mod normal se întâlnesc trei oxizi ai azotului N_2O (monoxid de azot, hipoazotida), NO (oxidul de azot) și NO_2 (dioxidul de azot). În plus, radicalul nitrat NO_3 este o specie importantă implicată pe timpul nopții, în chimia smogului fotochimic (vezi 5.7). Această specie nu este importantă în timpul zilei, deoarece sub acțiunea luminii solare suferă rapid o fotodisociere. În afară de implicarea oxizilor de azot și altor specii reactive cu azot anorganic în formarea smogului fotochimic acești compuși sunt răspunzători și de formarea ploilor acide, de depleția ozonului stratosferic.

Monoxidul sau protoxidul de azot (gazul ilariant) se formează prin procese microbiene în sol și este un component al atmosferei nepoluate, prezent la nivel de aproximativ 0,3 ppm. Este un gaz relativ nereactiv și probabil că nu are o influență semnificativă asupra principalelor reacții chimice ce se produc în atmosfera joasă. În stratosferă, concentrația sa scade rapid cu altitudinea datorită fie unei reacții fotochimice:



fie unor reacții cu oxigenul atomic:



Aceste reacții sunt semnificative în contextul depleției stratului de ozon. Creșterea globală a fixării de azot este însoțită de creșterea producției microbiene de N_2O ce poate contribui la distrugerea stratului de ozon.

Oxidul de azot, NO , gaz incolor și NO_2 , gaz roșu-brun caustic, sunt poluanți foarte importanți ai aerului. Reprezentate prin formula NO_x , aceste gaze intră în atmosferă din surse naturale, din procese biologice, din surse poluante. Principalele surse antropogene sunt arderea combustibilului, folosirea mijloacelor auto de transport, industria.

Concentrații mari de NO_x pot apare la intersecții de străzi cu trafic intens datorită gazelor de eșapament, în silozuri de porumb ca urmare a descompunerii îngrășămintelor cu azot, la sudura electrică și autogenă, în industrie, ca rezultat al descompunerii termice sau chimice a azotaților utilizați la tratamente termice. Cantitățile de azot evacuate pe an de către aceste surse depășesc 20 milioane tone.

Cea mai mare parte din NO_x ce poluează atmosfera apare sub formă de NO generat din arderea motoarelor cu combustie internă. La temperaturi foarte ridicate are loc reacția:

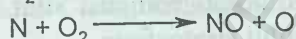
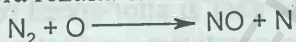


Viteza cu care are loc această reacție crește brusc cu temperatura. Drept urmare, procesele de combustie, fie din motoarele cu ardere internă, fie cele din cuptoare, determină prezența a cantități mari de NO în produsele de combustie.

Mecanismul de formare a oxizilor de azot din azot și oxigen în timpul combustiei este un process complicat. La temperaturile ridicate, proprii proceselor de ardere, are loc formarea de atomi de oxigen și azot:



unde M este un partener care sub acțiunea căldurii va deține o cantitate suplimentară mare de energie, suficientă pentru a scinda legăturile covalente din moleculele de oxigen și azot. Scindarea moleculei de oxigen necesită 118 kcal/mol, iar a celei de azot 225 kcal/mol. Odată formați, atomii de oxigen și azot participă la un lanț de reacții în urma cărora rezultă oxidul de azot:



Deoarece în amestecul de reacție există și alte specii, se pot produce și reacții între atomii de oxigen reactivi și moleculele de hidrocarburi ce conțin un atom de hidrogen ce poate fi substituit:



Fragmentele formate intră în competiție pentru atomii de oxigen cu moleculele de azot. La rândul său și radicalul hidroxil poate participa la formarea oxidului de azot:



Prin reacții chimice în atmosferă, oxizii de azot NO_x sunt transformați în acid azotic, în nitrați organici, în peroxiacetil nitrați ($\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{O} - \text{NO}_2$, PAN). Principalele specii implicate ciclic una cu cealaltă sunt speciile reactive NO, NO_2 , HNO_3 (vezi fig. 5.1).

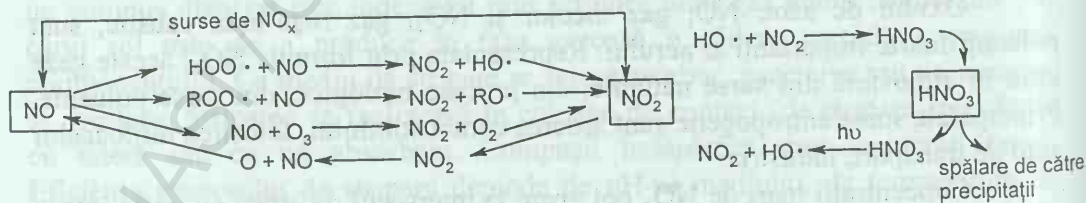


Fig. 5.1. Principalele reacții atmosferice ale NO, NO_2 și HNO_3 (ROO· radicali peroxi alchil)

Deși oxidul de azot este forma primară sub care NO_x sunt eliberați în atmosferă, conversia NO la NO_2 este relativ rapidă în troposferă. La lungimi de

undă sub 398 nm se produce fotodisocierea oxidului de azot din care rezultă oxigen atomic:



La lungimi de undă peste 430 nm se formează numai molecule excitate de NO_2^* :



Dacă lungimea de undă variază între 398 și 490 nm se poate produce oricare din procesele de mai sus. Fotodisocierea la aceste lungimi de undă necesită absorbția energiei de rotație a moleculelor de NO_2 . O dovadă a fotodisocierii NO_2 este faptul că în lumina solară directă, timpul de înjumătățire a NO_2^* este mult mai scurt decât cel al oricărei alte specii moleculare prezente în mod obișnuit în atmosferă.

Fotodisocierea dioxidului de azot poate dezvolta următoarele reacții anorganice în plus față de reacțiile din atmosferă în care sunt implicate specii organice:



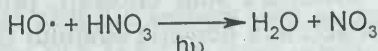
Ultimul produs, NO_2 , este îndepărtat din atmosferă ca acid azotic, nitrați sau azot organic (în atmosfera în care se formează smogul fotochimic). Pentaoxidul de azot fiind anhidrida acidului azotic va reacționa cu apa atmosferică:



În stratosferă se poate produce acid azotic prin reacția dioxidului de azot cu radicalii hidroxil prezenți:



Tot în stratosferă, acidul azotic poate fi distrus sub acțiunea aceluiași radicali hidroxil sau prin reacții fotochimice:

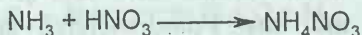
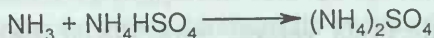


Prin aceste reacții, acidul azotic servește ca rezervor temporar pentru NO_2 în stratosferă. Acidul azotic poate fi îndepărtat din atmosferă prin precipitare, respectiv reacție cu bazele (amoniac, hidroxid de calciu).

Spre deosebire de acidul sulfuric, acidul azotic se poate afla în atmosferă și un timp mai îndelungat deoarece acest acid se condensează mai greu. Vaporii

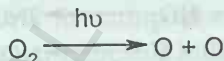
de acid azotic sunt absorbiți în atmosferă de către formațiunile noroase sau de către aerosoli.

În procesele atmosferice cu participarea compușilor azotului, un rol important îl joacă amoniacul care în soluții apoase este capabil să neutralizeze componenții acizi din atmosferă:



Sursa principală de amoniac atmosferic este solul. Substanțele organice din sol sunt supuse transformării microbiologice care generează și amoniac. Cantități mari de amoniac se degajă și la descompunerea urinei animalelor domestice. O sursă considerabilă de amoniac o constituie fabricarea și utilizarea îngrășămintelor cu azot. Eliminarea amoniacului în atmosferă ca urmare a arderii cărbunelui sau a combustibililor lichizi este nesemnificativă.

La începutul deceniului 8 al secolului al XX-lea au fost luate în considerare pericolele pe care le creează în atmosferă avioanele supersonice de transport ce pot produce distrugerea parțială a stratului de ozon din stratosferă, strat care absoarbe radiațiile ultraviolete periculoase ($\lambda = 240\text{-}300\text{ nm}$). Factorii implicați în acest proces sunt complicați. Îi vom puncta doar pe cei mai importanți. În stratosfera înaltă și în mezosferă, oxigenul molecular este fotodisociat sub acțiunea luminii ultraviolete cu lungime de undă sub 242 nm :



În prezența energiei absorbite de la cel de „al treilea corp” M, oxigenul atomic reacționează cu oxigenul molecular și formează ozon.

Ozonul format poate fi distrus în reacție cu oxigenul atomic:



iar formarea sa poate fi prevenită prin recombinația atomilor de oxigen:



În paralel are loc reacția oxidului de azot cu ozon și apoi a dioxidului de azot cu oxigenul atomic:



Alături de NO_x în atmosferă sunt eliberați, prin zborurile supersonice, vapori de apă care și ei pot accelera depleția stratului de ozon prin următoarele reacții:



Cercetările efectuate, la nivelul anului 2003, au evidențiat faptul că emisiile produse prin zborul avioanelor supersonice nu sunt atât de periculoase pentru stratul de ozon cum sunt fluoroclorohidrocarburile.

În ceea ce privește epurarea gazelor de oxizi de azot, aceasta poate fi realizată foarte eficient dacă se recurge la folosirea cărbunelui activat. Oxizii de azot pot fi transformați prin reducere catalitică în azot molecular, substanță netoxică. În calitate de catalizatori pot fi folosite aliajele metalelor din grupa platinei (Pd, Ru, Pt, Rh) iar în calitate de reducători se utilizează CH_4 , H_2 , CO , NH_3 .

O reducere catalitică tipică a oxidului de azot din coșurile de fum implică metanul, conform reacției:



Din păcate aceste procese reducătoare generează o cantitate importantă de produși secundari. De exemplu, dioxidul de sulf din gaze poate reacționa cu oxidul de carbon folosit ca agent reducător și astfel generează oxisulfura de carbon, toxică:



O altă posibilitate de îndepărtare a oxidului de azot o constituie transformarea sa catalitică la NO_x și sorbția produșilor de către lichide sau solide. Oxidarea NO conduce la specii mult mai solubile în apă, specii ce includ NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , HNO_2 și HNO_3 .

Pentru aceasta se folosesc scrubere fie cu soluții de acid sulfuric, fie alcaline, ce conțin hidroxizi de calciu sau magneziu. Cel mai eficient sunt absorbite speciile de N_2O_3 rezultate prin reacția:



Din acest motiv s-au pus la punct procedee de epurare în care, în gazele de combustie este introdus NO_2 pentru a se forma N_2O_3 ce este absorbită apoi deosebit de eficient. S-au pus la punct și procedee de absorbție care asigură îndepărtarea simultană a oxizilor de azot și a oxizilor de sulf.

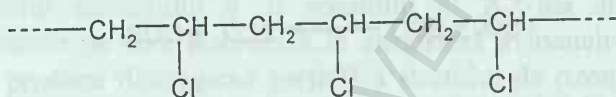
Cel mai cunoscut proces folosit în practică este procedeul în pat fluidizat SONOX (sau NOXSO) în care drept sorbent uscat este folosit carbonatul de sodiu fixat pe un pat de alumină cu o suprafață mare carbonat care absoarbe SO_2 și NO_x . Desorbția oxizilor de azot din sorbent este asigurată de un current de aer cald care produce disocierea NO_x la N_2 . În etapa următoare sorbentul este tratat la temperatură ridicată cu metan. Se produce un gaz format în principal din H_2S și SO_2 . În condițiile din instalație, cele două gaze componente reacționează între ele (reacția Claus) cu formare de sulf elementar.

5.4. CLORUL ȘI ACIDUL CLORHIDRIC

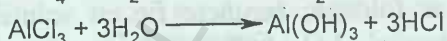
Clorul gazos nu reprezintă un poluant important al aerului dar pe scară locală poate fi periculos. Clorul este o materie primă importantă în fabricile de mase plastice, este agentul de tratare a apei în vederea potabilizării, și agent de poluare pe suprafețe delimitate. Este un toxic general și iritant al mucoaselor. Este foarte reactiv, fiind și un agent de oxidare puternic. Dizolvat în picăturile de apă prezente în atmosferă, clorul formează acid clorhidric și acid hipocloros, agent oxidant puternic:



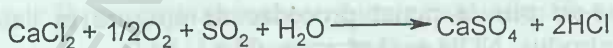
În paralel, acidul clorhidric este emis de diferite surse. Astfel, incinerarea materialelor plastice clorurate, ca de exemplu policlorura de vinil, degajă acid clorhidric ca produs de combustie.



Numeroși compuși, eliberați în atmosferă ca poluanți ai aerului, suferă reacții de hidroliză cu degajare de acid clorhidric:



Acidul clorhidric se poate degaja și prin reacția unor săruri anorganice ca NaCl, KCl și CaCl_2 la temperatură ridicată în prezență de SO_2 , O_2 și H_2O printr-un proces de sulfatare reprezentat pentru CaCl_2 prin reacția generală:



În atmosferă se mai poate forma clor gazos, iar ulterior, prin hidroliza acestuia, acid clorhidric, pornind de la particulele delicvescente de clorură de sodiu prezente în aer și care reacționează cu radicali hidroxil:



5.5. GAZE CU SULF ÎN STARE DE OXIDARE JOASĂ

Hidrogenul sulfurat, oxisulfura de carbon (COS), disulfura de carbon (CS_2) și dimetil sulfura ($\text{CH}_3)_2\text{S}$ sunt componente gazoase ale atmosferei în care sulful se află în stare de oxidare joasă. În atmosferă, aceste gaze sunt oxidate la sulfat, uneori cu formare intermediară de SO_2 .

Anterior s-a precizat că hidrogenul sulfurat este format prin procese microbiene ce includ descompunerea compușilor organici cu sulf sau reducerea bacteriană a sulfaților. Hidrogenul sulfurat se degajă și din emanațiile geotermale, din pasta de celuloză ca și din diverse alte surse naturale sau antropogene. Anual, în atmosferă sunt eliberate peste 80 milioane tone hidrogen sulfurat. Deoarece hidrogenul sulfurat este ușor oxidabil el este transformat rapid în SO_2 .

Omologii organici ai hidrogenului sulfurat, mercaptanii pătrund în atmosferă ca urmare a descompunerii materiei organice și au un miros particular neplăcut.

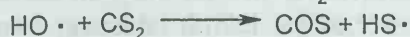
În afara toxicității hidrogenului sulfurat față de om și animale, hidrogenul sulfurat distruge țesuturile plantelor imature. Speciile cele mai sensibile sunt distruse prin expunerea continuă la nivele de 3000 ppm hidrogen sulfurat, în timp ce în cazul speciilor rezistente se observă doar reducerea creșterii, leziuni ale frunzelor și defolierea.

Distrugerea unor materiale este un efect foarte costisitor al poluării atmosferei cu hidrogen sulfurat. Cele mai sensibile sunt picturile vechi ce conțin pigmenți de plumb $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ care se înnegresc sub acțiunea hidrogenului sulfurat. Înnegrirea se produce la câteva ore după expunere la nivele foarte mici de H_2S , de ordinul 50 ppm. Există posibilitatea ca sulfura de plumb rezultată prin reacția pigmenților de plumb cu hidrogen sulfurat să fie oxidată, după îndepărtarea sursei de poluant, de către oxigenul atmosferic la sulfat de plumb. Astfel distrugerea este parțial micșorată.

Obiectele de cupru, expuse la hidrogen sulfurat se acoperă cu un strat negru de sulfură de cupru. În timp, acesta poate primi o „patină verde” fiind înlocuit de $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ format ca urmare a expunerii la aer. Odată formată, această patină este foarte rezistentă la o viitoare coroziune. În schimb, astfel de straturi de acoperire pot afecta serios funcționarea contactelor de cupru din diverse echipamente electrice. Aceeași înnegrire o suferă și argintul care se acoperă cu sulfura de argint neagră.

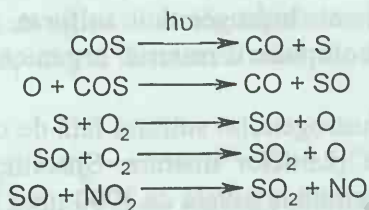
Oxisulfura de carbon este astăzi recunoscută ca un component din atmosferă având o concentrație la nivelul troposferei de aproximativ 0,50 ppm-volum. În atmosferă sunt eliberate anual în jur de 13 tone de COS și în jur de 6,5 tone CS_2 . Oxisulfura de carbon are un timp de viață în atmosferă în jur de 18 luni și este compusul cu cel mai lung timp de viață în atmosferă (dintre gazele cu sulf în stare de oxidare joasă).

Atât oxisulfura de carbon cât și sulfura de carbon sunt oxidate în atmosferă prin reacții inițiate de către radicalii hidroxil:



Prođușii rezultați sunt transformați mai departe în dioxid de sulf sau chiar sulfați. Reacția oxisulfurii de sulf cu radicalii hidroxil este atât de înceată încât probabil

este o cale minoră prin care COS dispăre din troposferă. În schimb, oxisulfura de carbon gazoasă este metabolizată de anhidraza carbonică a plantelor superioare care normal metabolizează dioxidul de carbon. Datorită timpului de viață lung, oxisulfura de carbon se găsește în cantități mari în stratosferă. Aici, ea poate suferi reacții fotolitice conform secvenței de reacții de mai jos:



În stratosferă dioxidul de sulf rezultat în urma acestor reacții poate fi eventual oxidat la sulfat, deci în stratosferă vor apare noi particule.

În figura 5.2 sunt prezentate căile de oxidare a dioxidului de sulf la acid sulfuric, respectiv sulfați prin reacții în fază gazoasă respectiv în soluție:

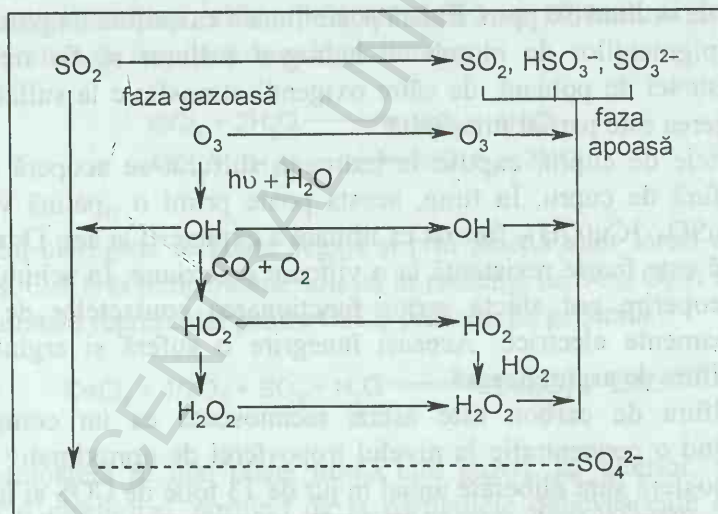


Fig. 5.2. Reacțiile de oxidare ale dioxidului de sulf la acid sulfuric/sulfat în fază gazoasă respectiv apoasă

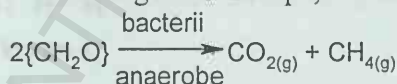
5.6. POLUANȚI ORGANICI AI AERULUI

Efectul poluanților organici în atmosferă poate fi împărțit în două categorii majore. Prima categorie privește **efectele directe** cum ar fi cancerul cauzat de expunere la acțiunea clorurii de vinil. A doua categorie privește formarea **poluanților secundari** în special a smogului fotochimic. Acest efect este cel mai important în cazul prezenței în atmosferă a poluanților de tip hidrocarburi.

Sub denumirea de **compuși organici biogeni** sunt cuprinși compușii generați de surse naturale, respectiv de organisme și prezenți în atmosferă. Astfel, acești compuși ajung să reprezinte a șaptea parte din hidrocarburile organice prezente în atmosferă. În afară de metan, care este degajat în primul rând de către bacterii, cea mai mare sursă de compuși organici biogeni din atmosferă este vegetația. Diferite plante degajă hidrocarburi inclusiv izopren, monoterpene, $C_{10}H_{16}$ și sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$. Compușii organici sunt degajați în cantități mici dar într-o mare diversitate ce include alcoolii ca metanol și 2-metil-3-buten-3-ol, cetone ca 6-metil-5-hepten-2-ona și derivați de hexenă.

Vegetația este cea mai importantă sursă de compuși organici biogeni nemetanici, ea putând degaja în atmosferă sute de compuși. Alte surse naturale includ microorganismele, incendiile din păduri, dejecțiile animaliere, vulcanii. Cele mai importante procese chimice din atmosferă în care sunt implicați compușii organici biogeni includ reacții cu radicali $HO\cdot$, cu radicali nitrat $NO_3\cdot$, cu ozon.

Compușii organici biogeni cei mai abundenți în atmosferă sunt în primul rând uriașele cantități de metan produse prin descompunerea, sub acțiunea bacteriilor anaerobe, a materiilor organice din apă, sedimente și sol:

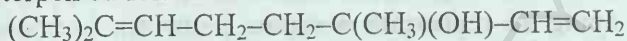


Emisiile flatulente ale animalelor domestice dezvoltate prin descompunerea bacteriană a alimentelor în tractul lor digestiv adaugă 85 milioane tone de metan în atmosferă în fiecare an. Condițiile anaerobe caracteristice câmpurilor în care este cultivat intensiv orez produc cantități mari de metan, probabil peste 100 milioane tone/an. Drept urmare, metanul ajunge să fie un constituent natural al atmosferei prezent la nivel de 1,4 ppm în troposferă.

Metanul din troposferă contribuie la formarea, prin reacții fotochimice la acest nivel, a oxidului de carbon și ozonului. De asemenea, oxidarea fotochimică a metanului este sursa majoră a vaporilor de apă din stratosferă.

Unul dintre cei mai simpli compuși organici emiși de către plante este etilena, $CH_2=CH_2$, eliberată în atmosferă în calitatea sa de mesager al reglării creșterii plantelor. Datorită prezenței dublei legături, etilena este foarte reactivă față de radicalii hidroxil, $HO\cdot$, ca și față de speciile oxidante prezente în atmosferă, fiind astfel un participant activ în procesele chimice din atmosferă.

Majoritatea hidrocarburilor emise de către plante sunt **terpenele**, constituenți fundamentali ai uleiurilor esențiale. Acestea se obțin prin distilare cu vapori a unor uleiuri din plante. Majoritatea plantelor producătoare de terpene sunt coniferele („copacii veșnic verzi”, arbuști ca pinul și chiparosul), plante din genul *Hyrtus* și copaci și arbuști din genul *Citrus*. Cel mai obișnuit compus terpenic eliberat de către copaci este **α -pinenul** (fig. 5.3), componentul principal al terpentinei. Terpenul **limonen** este prezent în fructele citricelor și în cele de pin. Un semiterpen, izoprenul (2-metil-1,3-butadiena), a fost identificat în emisiile provenite de la *cattion wood*, *sweetgum trees*, eucalipti, stejari, molizi albi. **Linalolul**, terpen cu formula



este produs de specii ce includ *Pinus pinea* și *orange blossom*. Alte terpene care sunt degajate în atmosferă de către copaci sunt β -pinen, mircen, ocimen, α -terpinen.

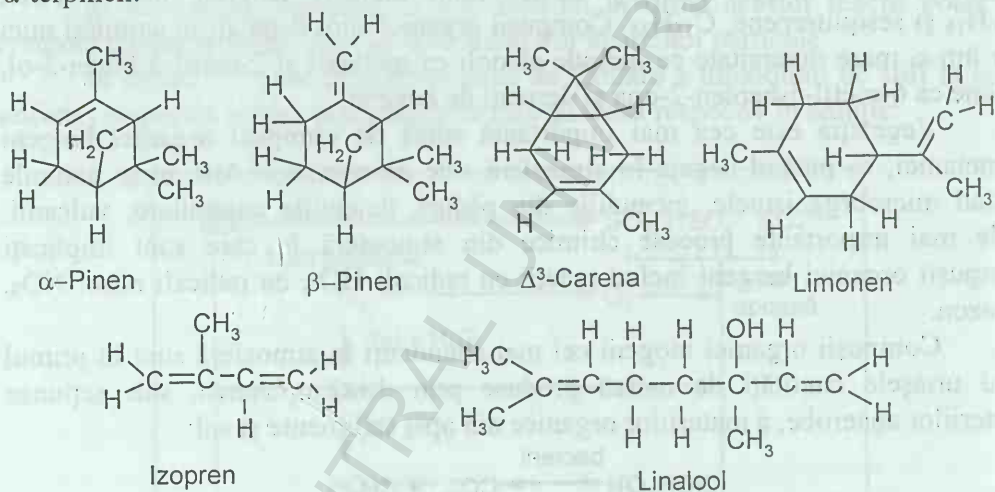
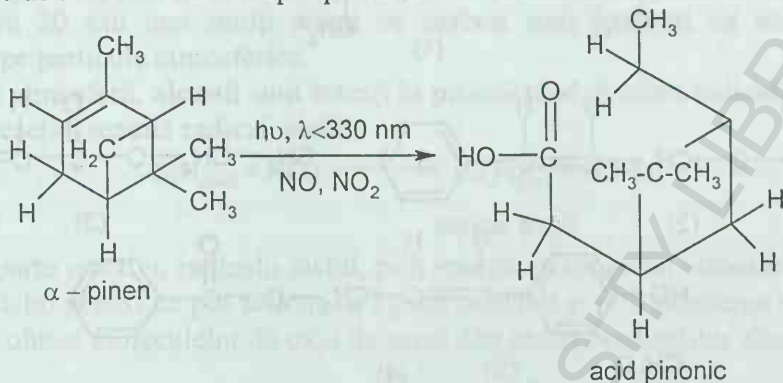


Fig. 5.3. Principalele terpene emise în atmosferă de către vegetație

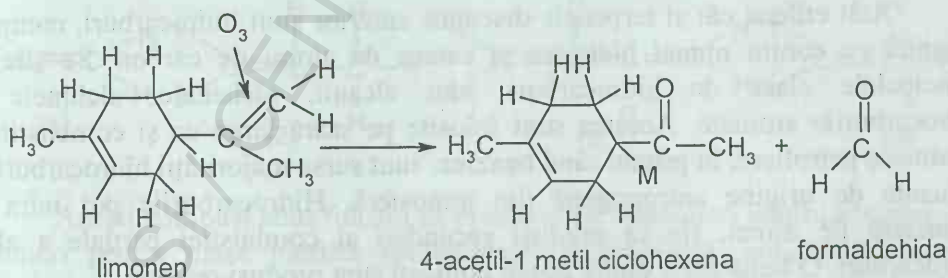
Analizând structura chimică a principalelor terpene emise în atmosferă de către vegetație se evidențiază faptul că acestea conțin 1-2 legături olefinice/moleculă. Din cauza aceasta ca și a altor particularități structurale, terpenele sunt aproape cei mai reactivi compuși din atmosferă. Reacția terpenelor cu radicalii hidroxil este foarte rapidă ca și cea cu alți agenți oxidanți din atmosferă ca ozonul, radicalul nitrat. Prin analogie cu terpentina, amestec de terpene, folosită mult în vopsele pentru pictură și care reacționează cu oxigenul atmosferic formând un peroxid care ulterior se transformă într-o rășină tare, terpenele din atmosferă reacționează și ele formând particule materiale (aerosoli numiți „nuclei Aitken”), care sunt cauza „pâclei albastre” din atmosferă deasupra unei vegetații dense.

S-a demonstrat experimental că prin iradierea cu lumină UV a unui amestec din aer de α -pinen cu NO și NO₂ se formează acid pinonic găsit și în particulele de aerosoli de deasupra pădurilor:



S-a demonstrat că radicalul nitrat din atmosferă $\cdot\text{NO}_3$ are importanță spectrală în oxidarea atmosferică a terpenelor. S-a observat că pe vârful munților, deasupra stratului de smog format la altitudini joase, nivelul de izopren atinge valori maxime după masă. Noaptea, aerul văilor cu concentrații ridicate de $\cdot\text{NO}_3$ și O₃, se îmbină la înălțimile medii, după care ajungând la înălțimile înalte se produce o micșorare a concentrației de izopren și a produșilor săi de oxidare ca metacroleina și metilvinil cetona.

Deși terpenele sunt foarte reactive față de radicalii hidroxil producând aerosoli atmosferici se pare că de fapt procesul este inițiat prin reacția dintre dubla legătură a compusului terpenic și ozonul din atmosferă. Astfel, prin reacția limonenului cu ozonul se obține 4-acetil-1-metil-ciclohexenă alături de formaldehidă:



Se pare că cea mai mare diversitate de compuși emiși în atmosferă de către plante sunt **esterii**. Datorită faptului că sunt eliberați în cantități mici, esterii au o influență mică în chimia atmosferei. Esterii sunt responsabili în principal de aroma asociată multor vegetații. În figura 5.4 sunt prezentați principalii esteri eliberați în natură de către plante.

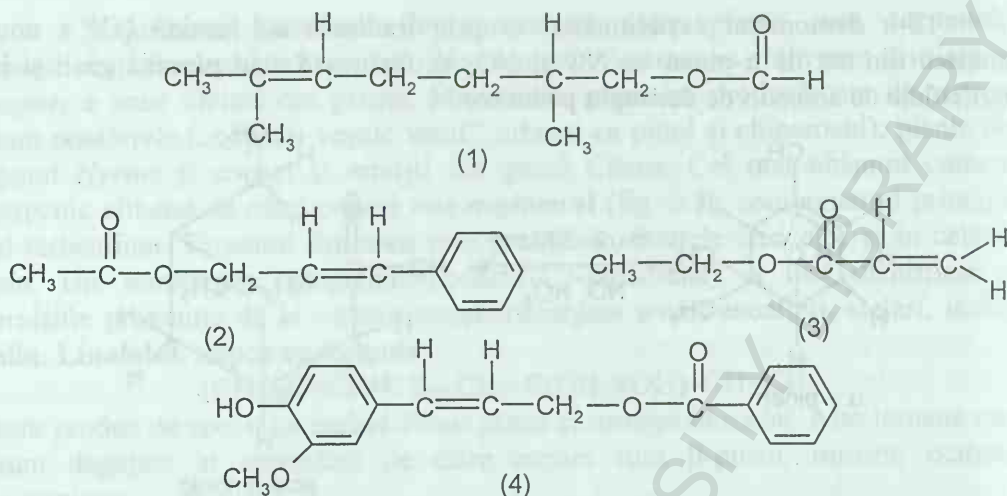


Fig. 5.4. Principali esteri degajați în atmosferă de către plante:

(1) formiat de citronelil, (2) acetat de cinamil, (3) acrilat de etil, (4) benzoat de coniferil

În paralel cu faptul că sunt surse de compuși organici pe care îi eliberează în atmosferă, plantele sunt și depozitare ale poluanților organici persistenți, jucând astfel un rol semnificativ în soarta și transportul acestora în mediu. Frunzele, acele în cazul coniferelor și tulpina plantelor verzi înalte sunt acoperite de o ceară epicuticulară organofilă și prin aceasta îndepărtează compușii organici din atmosferă. Din acest punct de vedere cele mai importante sunt cele din pădurile de conifere veșnic verzi din zona temperată nordică.

5.6.1. Hidrocarburi poluante alifatic

Atât etilena cât și terpenele discutate anterior sunt hidrocarburi, compuși organici ce conțin numai hidrogen și catene de atomi de carbon. Se știe că principalele clase de hidrocarburi sunt alcanii, alchenele, alchinele și hidrocarburile aromate. Acestea sunt folosite pe scară largă ca și combustibili. Produsele petroliere, în primul rând benzina, sunt sursa majorității hidrocarburilor poluante de origine antropogenă din atmosferă. Hidrocarburile pot intra în atmosferă fie direct, fie ca produși secundari ai combustiei parțiale a altor hidrocarburi. O bună parte dintre acești poluanți sunt produși reactivi.

S-a demonstrat că formarea smogului artificial poate fi realizată cu un amestec tipic ce constă din alcani (în fracție molară de 0,556 moli) ce includ 2-metilbutan, *n*-pentan, 2-metilpentan, 2,4-dimetilpentan, 2,2,4-trimetilpentan și alchene (în fracție molară de 0,444 moli) ce includ 1-butenă, *cis*-2-butenă, 2-metil-1-butenă, 2-metil-2-butenă, etenă și propenă.

Alcanii sunt cele mai stabile hidrocarburi din atmosferă. Cei mai obișnuiți componenți, prezenți în atmosfera poluantă sunt *n*-alcanii cu 1 până la peste 30 atomi de carbon, izoalcanii cu 6 sau mai puțini atomi de carbon în moleculă.

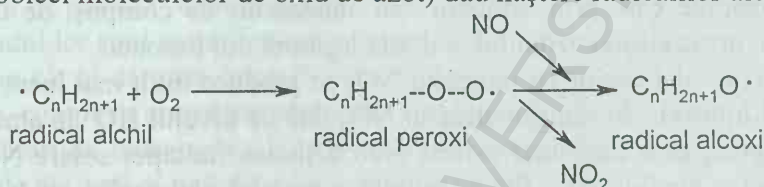
Din cauza presiunii de vapori ridicate, alcanii cu până la 6 atomi de carbon sunt prezenți în mod normal sub formă de gaze. Alcanii cu 6-20 atomi de carbon în moleculă pot fi prezenți fie ca vapori, fie ca particule, dependent de condiții. Alcanii cu 20 sau mai mulți atomi de carbon sunt prezenți ca aerosoli sau absorbiți pe particule atmosferice.

În atmosferă, **alcanii** sunt atacați în primul rând de către radicalii hidroxil. În urma reacției rezultă radicali alchil:



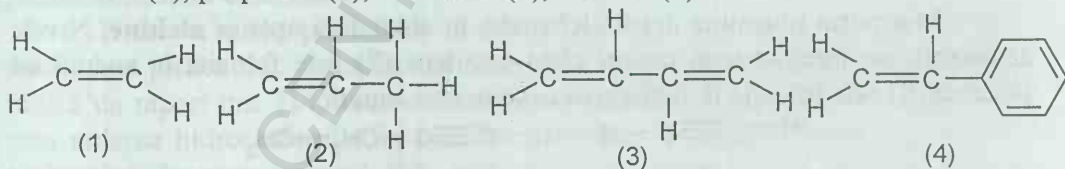
radical alchil

Foarte reactivi, radicalii alchil, prin reacție cu oxigenul atmosferic produc radicali alchil peroxi ce pot acționa ca agenți oxidanți și prin pierderea oxigenului (cedat de obicei moleculelor de oxid de azot) dau naștere radicalilor alcoxi:



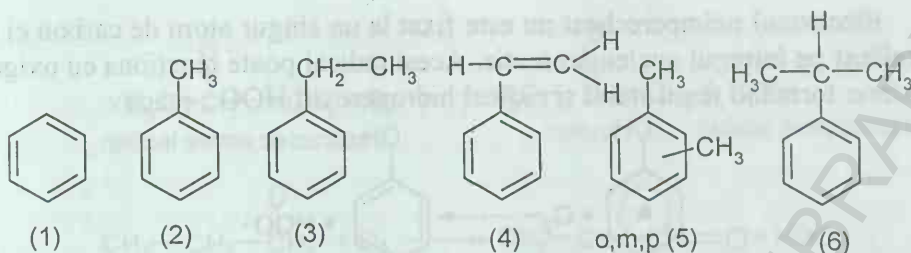
În urma acestor reacții și a altora asemănătoare, alcanii cu masă moleculară mică pot fi eventual oxidați la specii care pot fi precipitate din atmosferă cu ajutorul particulelor materiale prezente și în final se întorc în sol unde vor fi biodegradați.

Alchenele intră în atmosferă în urma unor diferite procese antropogene ce includ emisii ale mașinilor cu ardere internă, emisii ale turbinelor, gaze de turnătorie, gaze de la rafinarea petrolului. În topul celor aproximativ 50 de produse chimice emise anual în atmosferă la nivel de câteva miliarde de kg se află etilena (1), propilena (2), butadiena (3), stirenul (4).



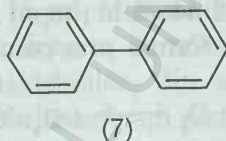
Acești compuși sunt folosiți în principal ca monomeri pentru obținerea de polimeri pentru mase plastice (polietilenă, polipropilenă, polistiren), cauciuc sintetic (stiren butadienic, polibutadienic), vopsele tip latex (stiren butadienă) și în alte aplicații. În plus, față de emisia acestor compuși direct ca alchene, acești compuși sunt produși în mod curent prin arderea parțială ca și prin cracare la temperaturi înalte a alcanilor, în special în motoarele cu combustie internă.

Alchenele sunt mult mai reactive decât alcanii în special în prezența oxizilor de azot NO_x și a luminii solare. Radicalii hidroxil reacționează ușor cu alchenele adăugându-se la dubla legătură și mult mai rar prin extragerea unui atom de hidrogen. Prin adăugarea radicalului $\text{HO} \cdot$ la dubla legătură din propenă



Compușii aromatici monociclici sunt constituenți importanți ai benzinei lipsite de plumb ce înlocuiește astăzi tot mai mult benzina cu plumb. Hidrocarburile aromatice sunt folosite în cantități mari ca solvenți industriali, ca materii prime pentru fabricarea monomerilor și plastifianților, pentru polimeri. Stirenul este materie primă pentru fabricarea unor materiale plastice, a cauciucului de sinteză. Cumenul este oxidat pentru a se obține fenol și acetonă, care la rândul lor sunt materii prime valoroase. Din cauza multiplelor lor utilizări în industrie cât și datorită formării lor ca produși secundari în diferite reacții de combustie, compușii aromatici sunt poluanți obișnuiți ai atmosferei.

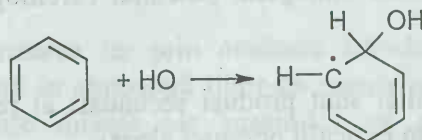
Alături de hidrocarburile monociclice, în atmosfera poluată sunt prezenți și o serie de derivați ai naftalinei precum și compuși policiclici cu inele izolate de tipul bifenilului (7) prezent în fumul motoarelor diesel:



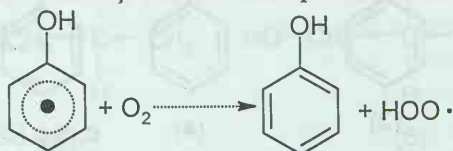
De amintit, că multe dintre aceste hidrocarburi aromatice sunt componenți principali ai fumului de țigară și de aceea cu semnificație mai mare pentru atmosfera din interior (locuințe, mijloace de transport, restaurante etc.) decât pentru atmosfera exterioară.

Hidrocarburile policiclice aromatice, având o presiune de vapori foarte joasă, sunt prezente în atmosferă ca aerosoli. Formula generală a acestor compuși indică un raport mic H/C ceea ce le conferă o stabilitate ridicată. Ei se formează prin arderea hidrocarburilor în condiții deficitare în oxigen. Arderea parțială a cărbunilor, în care raportul H/C este mai mic decât 1 este sursa majoră de compuși de tip PAH.

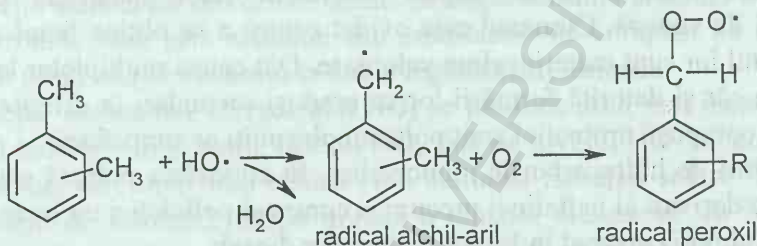
Deși mai puțin reactive, aproape toate hidrocarburile aromatice din atmosferă reacționează cu radicalul hidroxil. Reacția este o adiție la una din dublele legături ale nucleului aromatic în urma căreia rezultă o specie radicalică instabilă:



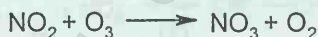
Electronul neîmperecheat nu este fixat la un singur atom de carbon ci este **delocalizat** pe întregul nucleu aromatic. Acest radical poate reacționa cu oxigenul atmosferic formând fenol stabil și radical hidroxid $\text{HOO}\cdot$, reactiv.



În cazul hidrocarburilor aromatice alchil substituie, în urma reacției cu radicalul hidroxil se formează un radical prin extragerea unui atom de hidrogen de la gruparea alchil și nu de la nucleul aromatic. Radicalul alchil-aril reacționează apoi cu oxigenul atmosferic $\text{O}-\text{O}\cdot$.



Compușii aromatici reacționează în timpul zilei cu radicalii hidroxil iar în timpul nopții cu radicalul nitrat format prin reacția dintre ozon și dioxidul de azot:

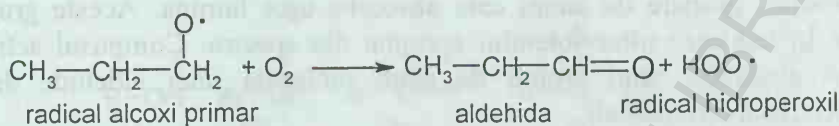
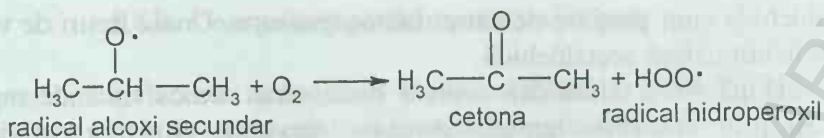


5.6.3. Compuși carbonilici, aldehide și cetone

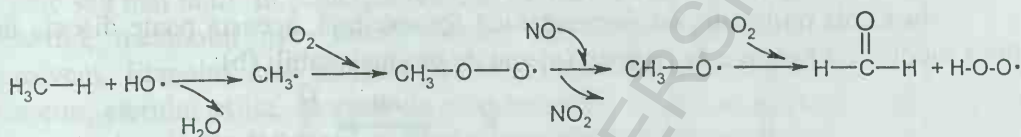
De multe ori, aldehidele și cetonele sunt primele specii formate prin reacții între produșii instabili rezultați ca intermediari din oxidările fotochimice ale hidrocarburilor din atmosferă. Compușii carbonilici sunt foarte importanți deoarece:

- se formează prin oxidările fotochimice ale aproape tuturor hidrocarburilor;
- conduc la produși foarte reactivi și radicali liberi dăunători, ozon și peroxiacil nitrați;
- unii compuși carbonilici, în special formaldehida, acetaldehida, acroleina sunt mutageni, potențial carcinogeni, iritanți la nivelul ochilor.

Compușii carbonilici sunt produși secundari ai reacțiilor de generare a radicalilor hidroxid din radicalii organici alcoxi:



Primul reprezentant din seria omoloagă a aldehydelor alifatiche saturate este formaldehida care este un produs al reacției hidrocarburilor atmosferice. Au loc un șir de reacții care încep cu atacul radicalului hidroxil asupra moleculei de hidrocarbură (în cazul formaldehidei, asupra moleculei de metan):



Produsă anual la nivel de peste 1 milion de tone, formaldehida este folosită în industria materialelor plastice, rășinilor sintetice, lacurilor, coloranților și explozivilor. Drept urmare și scăpările de formaldehidă în stare gazoasă în atmosferă sunt însemnate. La aceasta se adaugă emisia de formaldehidă din rășinile fenol- și ureo- formaldehidice, din adezivi ce conțin formaldehidă, produse care sunt folosite în diferite aplicații practice.

Principalele aldehide și cetone întâlnite ca poluanți atmosferici sunt prezentate în figura 5.5. Acetaldehida este folosită pe scară largă în industria chimică organică pentru fabricarea acidului acetic, plasticelor, diferitelor materiale. Produsă la nivel de milioane de tone/an, acetona este unul dintre cei mai importanți solvenți organici folosiți în industria cauciucului, pielii, maselor plastice. Metiletil cetona este folosită ca solvent cu punct de fierbere scăzut pentru acoperiri și adezivi, ca și pentru sinteza altor substanțe chimice.

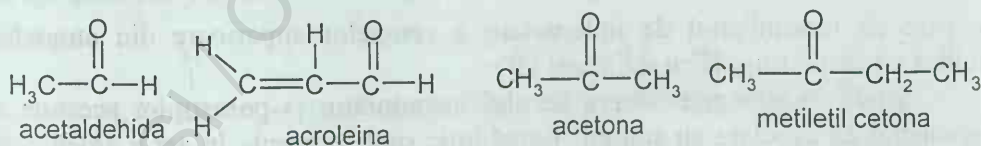
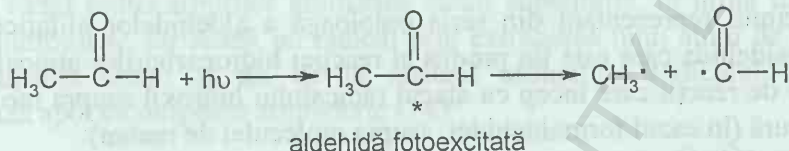


Fig. 5.5. Principalele aldehide și cetone prezente ca poluanți atmosferici

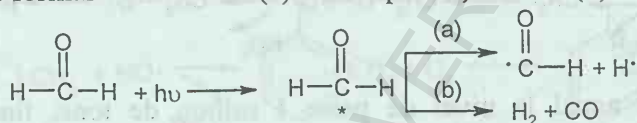
În afară de formarea lor prin oxidarea fotochimică a hidrocarburilor, producții carbonilici intră în atmosferă dintr-un număr mare de surse și procese. Acestea includ emisiile directe ale mașinilor cu ardere internă, emisiile incineratoarelor, vopselele și lacurile aplicate prin pulverizare, industria produselor petrochimice, lacurilor, vopselelor, polimerilor. Formaldehida și

acetaldehida sunt produse de către microorganisme. Unele tipuri de vegetație pot emite în atmosferă acetaldehidă.

După NO_2 , aldehydele sunt a doua sursă atmosferică de radicali liberi produși prin absorbția luminii. Aceasta, deoarece gruparea carbonil este un cromofor, grupare de atomi care absoarbe ușor lumina. Aceste grupări absorb bine în regiunea ultravioletului apropiat din spectru. Compusul activat rezultat după absorbția unui proton de către molecula unei aldehide disociază cu eliberarea a doi radicali:

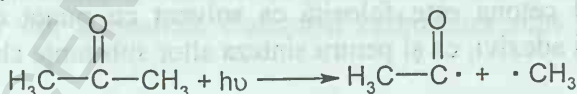


În cazul moleculei de formaldehidă fotoexcitată, aceasta poate disocia în două moduri cu formare de radicali (a) sau de produși stabili (b):



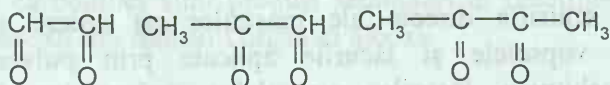
Datorită prezenței dublei legături olefinice conjugată cu dubla legătură a grupării carbonil, acroleina este deosebit de reactivă. Este produsă ca produs secundar prin unele reacții de combustie.

Acetona este cea mai abundentă cetonă din atmosferă. Aproape jumătate din nivelul său în atmosferă se datorează oxidării atmosferice a propanului, izobutanului, izobutenei și a altor hidrocarburi. Cealaltă jumătate provine din emisiile biogene directe și din arderea biomasei. Emisiilor antropogene directe li se datorează 3% din total. În atmosferă, acetona suferă o reacție de fotoliză în urma căreia este produs radicalul acetil, precursor al hidrocarburilor aromatice policiclice (PAN):



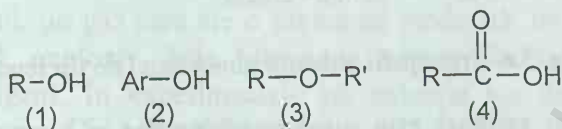
Se pare că mecanismul de îndepărtare a cetonelor superioare din atmosferă implică o reacție inițială cu radicalul $\text{HO}\cdot$.

Studii îndelungate asupra aerului înconjurător și poluanților acestuia au demonstrat că asociate cu smogul fotochimic sunt: prezența în aer a alidelor alifatic saturate $\text{C}_1 - \text{C}_{14}$, a aldehidei crotonice, a aldehidelor aromatice benzaldehidă și *m*-toluenaldehidă, a cetonelor saturate, acetona, 2-butanonă, ciclohexanonă și a compușilor dicarbonilici de tip glioxal, metilglioxal, 2,3-butandiona.



5.6.4. Compuși organici ce conțin oxigen

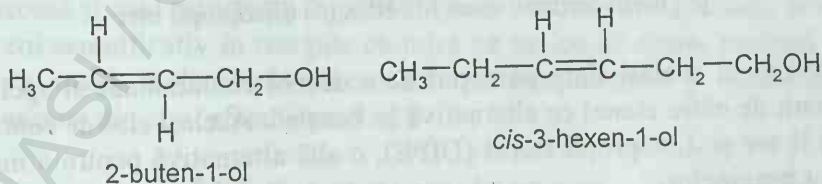
Reprezentanții acestei grupe sunt alcoolii alifatici (1), fenolii (2), esterii (3) și acizii carboxilici (4) reprezentați de formulele generale:



Alcoolii alifatici: metanol, etanol, izopropanol împreună cu etilen glicolul se află în topul celor 50 de produși chimici produși anual în tonaj de 1 milion de tone sau mai mult. În principal, ei sunt folosiți la fabricarea altor produși chimici. Astfel, metanolul este folosit pentru fabricarea formaldehidei, respectiv ca solvent. Etanolul este materia primă pentru fabricarea acetaldehidei, acidului acetic, eterului etilic, clorurii de etil, bromurii de etil, a numeroși esteri etilici. Ambii alcoolii pot fi folosiți și drept combustibili pentru motoarele vehiculelor, de obicei în amestec cu benzină. Etilen glicolul este un agent obișnuit de răcire.

În atmosferă au fost identificați numeroși **alcoolii alifatici**. Fiind cei mai volatili, metanolul și etanolul sunt predominanți. Alți alcoolii eliberați în atmosferă sunt 1-propanol, 2-propanol, propilen glicol, 1-butanol și chiar octadecanol $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2\text{OH}$ care este degajat de plante. În atmosferă alcoolii sunt implicați în reacții chimice care încep cu extragerea unui atom de hidrogen de către radicalul hidroxil. Mecanismele aplicate pentru a curăța atmosfera de alcoolii au o eficiență relativă deoarece alcoolii inferiori sunt solubili în apă iar alcoolii chiar și cei superiori au o presiune de vapori joasă.

În atmosferă au fost identificați și unii **alcoolii nesaturați** rezultați ca produși secundari de combustie. Tipic pentru aceștia este 2-buten-1-olul detectat în gazele de eșapament. Există și alcoolii nesaturați degajați de către plante. Astfel, *cis*-3-hexen-1-olul emis de iarbă, copaci și plante (cereale) este cunoscut drept „*alcoolul frunzei*”.



În afară de faptul că reacționează cu radicalul hidroxil, resturile alchenil reacționează puternic cu ozonul atmosferic care se adăunează la dubla legătură din moleculă.

Fenolii sunt cunoscuți mai mult ca și poluanți ai apei decât ca și poluanți ai aerului. Totuși unii compuși de tip fenolic (fig. 5.6) sunt poluanți atmosferici:

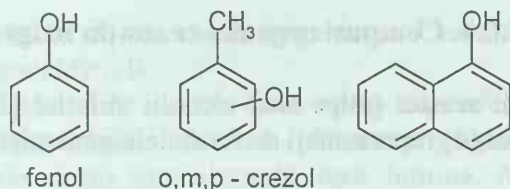


Fig. 5.6. Principalii poluanți atmosferici de tip fenolic

Fenolii sunt produși prin piroliza cărbunilor și sunt produșii secundari majori de coacere. Din acest motiv, pe zone locale în care se aplică operații industriale de tipul celor menționate, fenolii pot fi poluanți problemă ai aerului.

Eterii sunt poluanți atmosferici mai puțin obișnuiți (fig. 5.7) deși este bine cunoscut pericolul de inflamabilitate a vaporilor de dietil eter dintr-o atmosferă închisă. În afara alchil eterilor de tip dimetil- și dietil eter, în mașinile cu combustie internă sunt produși și unii alchenil eteri, inclusiv vinil-etil eter. Un eter ciclic, solvent industrial deosebit de important este tetrahidrofuranul care este însă și un contaminant al aerului. Metilterțbutil eterul (MTBE) devine o alternativă pentru a înlocui benzina cu tetraetilplumb. Datorită distribuției sale foarte largi, MTBE va deveni un potențial poluant al aerului deși pericolozitatea sa este limitată de presiunea sa joasă de vapori.

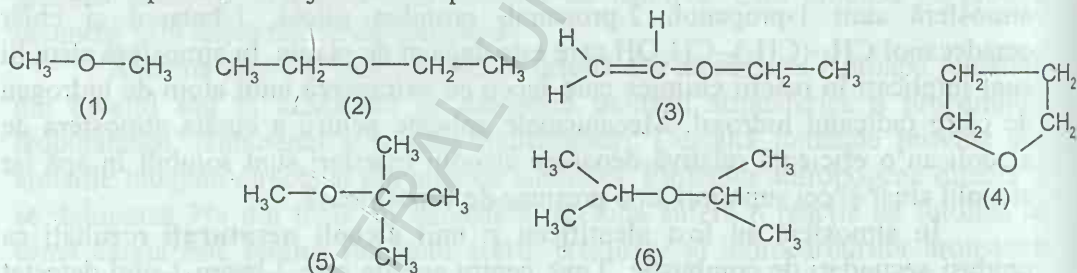


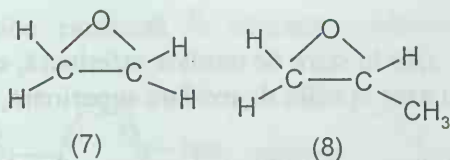
Fig. 5.7. Principalii eteri, poluanți atmosferici:

- (1) dimetil eter, (2) dietil eter, (3) vinil-etil eter, (4) tetrahidrofuran, (5) metil-terțbutil eter (MTBE), (6) diizopropil eter

Având în același timp potențial de a deveni contaminant al apei MTBE este înlocuit de către etanol ca alternativă în benzină. Același risc de contaminare a aerului îl are și diizopropil eterul (DIPE), o altă alternativă pentru a mări cifra octanică a benzinelor.

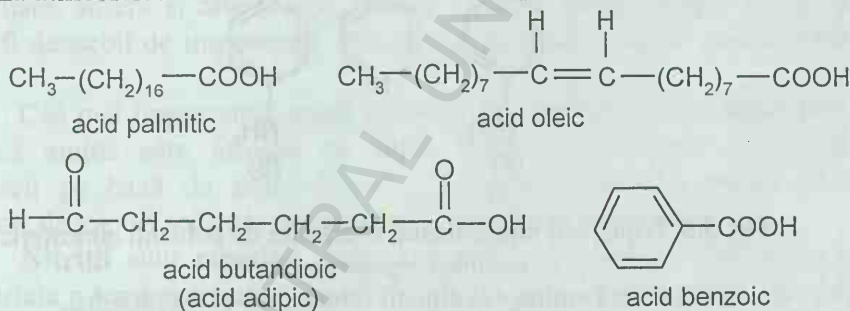
Eterii sunt relativ nereactivi, insolubili în apă. Procesul major prin care ei sunt îndepărtați din atmosferă începe prin atacul radicalilor hidroxil.

Etilen oxidul (7) și propilen oxidul (8) sunt considerați printre cei mai răspândiți 50 de produși ai industriei chimice. Au un potențial limitat de a intra în atmosferă ca poluanți.



Etilen oxidul, un gaz care are o toxicitate moderată, un miros dulce, este incolor, inflamabil, exploziv. Este folosit ca intermediar în sinteza chimică, sterilizant și fumigant. În experimentele pe animale s-a demonstrat că este carcinogen și mutagen. Din toate aceste motive este clasificat ca substanță toxică și periculoasă.

În afara acizilor carboxilici de tipul acidului pinonic, prezentat în secțiunea 5.8, produs prin oxidarea fotochimică a terpenei naturale α -pinen, în atmosferă sunt prezenți și alți numeroși **acizi carboxilici**. Aceștia se formează prin oxidarea fotochimică a altor compuși organici în fază gazoasă sau prin reacția compușilor organici dizolvați în aerosolii apoși. Acești acizi carboxilici sunt adeseori produșii finali ai oxidării biochimice. Datorită presiunii lor joase de vapori și solubilității relativ mari, acizii organici sunt susceptibili la a fi eliminați din atmosferă cu toate că ei sunt aproape cei mai slabi compuși organici ce poluează atmosfera.



Acizi organici tipici pentru atmosfera poluată și nepoluată

Acizii inferiori, acidul formic $\text{H}-\text{COOH}$ și acetic CH_3-COOH se găsesc în fază gazoasă și sunt repartizați în particulele de aerosoli apoși ai ceții și norilor, având un rol semnificativ în reacțiile chimice ce au loc în aceste picături. Acizii organici cu masă moleculară mare sunt cei mai abundenți constituenți ai particulelor mici din atmosfera urbană.

5.6.5. Compuși organici cu azot

Compușii organici cu azot formați în cantitate mare în urma reacțiilor chimice atmosferice în care sunt implicate hidrocarburi și specii oxigenate sunt abundenți și pot constitui o sursă semnificativă a fluxului azotului atmosferic spre hidrosferă și geosferă. Compușii organici cu oxigen din atmosferă pot fi împărțiți în două categorii mari:

- compuși cu azot în stare de oxidare inferioară, ca de exemplu aminele;
- compuși cu azot în stare de oxidare superioară, ca de exemplu nitrații.

Speciile reduse sunt predominante între speciile emise direct în atmosferă. Speciile oxidate sunt produse prin procese de oxidare fotochimică ce implică radicali $\text{HO}\cdot$, ozon, oxizi de azot NO_x și radicali NO_3 .

Principalii contaminanți atmosferici cu azot, prezentați în figura 5.8, aparțin următoarelor cinci clase: amine, amide, nitrili, nitrocompuși și compuși heterociclici. Acești compuși provin din surse poluante antropogene. Cantități semnificative de azot atmosferic antropogen pot proveni din reacția azotului anorganic cu specii organice reactive. Un exemplu îl reprezintă nitrații rezultati din reacția radicalului NO_3 atmosferic.

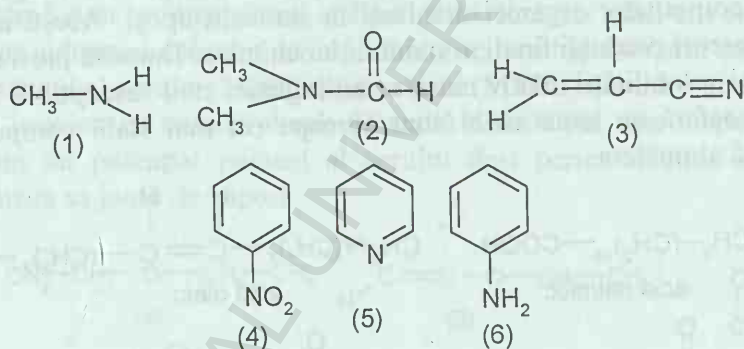


Fig. 5.8. Principalii reprezentanți ai claselor de poluanți atmosferici, compuși organici cu azot:

- (1) metil amină, (2) dimetil formamidă, (3) acrilonitril,
 (4) nitrobenzen, (5) piridină, (6) anilina

Aminele poluante ale atmosferei pot fi amine alifaticе sau aromatice. Aminele alifaticе cu masă moleculară mică sunt volatile. Ele se remarcă printre compușii care dau peștilor roșii mirosul caracteristic ceea ce face aerul contaminat cu amine, indeseirabil. Cea mai importantă și totodată cea mai simplă aril amină este anilina folosită în fabricarea coloranților, amidelor, reactivilor fotografici și medicamentelor. Numeroase amine sunt fie solvenți, fie reactivi în numeroase procese industriale, astfel că industria are un uriaș potențial de a contamina atmosfera cu aceste chimicale. Descompunerea materiei organice, în special a deșeurilor proteice produce amine. Transformarea plantelor, ambalajele casnice și comerciale, instalațiile de tratament a apelor uzate sunt surse importante de amine poluante.

Aminele aromatice (fig. 5.9) sunt cunoscute prin pericolozitatea lor. Aceste amine aromatice sunt folosite pe larg în industria chimică ca intermediari, antioxidanți, agenți de finisare, în fabricarea polimerilor, (gume și mase plastice), elastomeri, medicamente, pesticide, coloranți, pigmenți și cerneluri. Unele dintre

aceste amine aromatice cauzează la expuneri individuale cancerul tractului uretral.

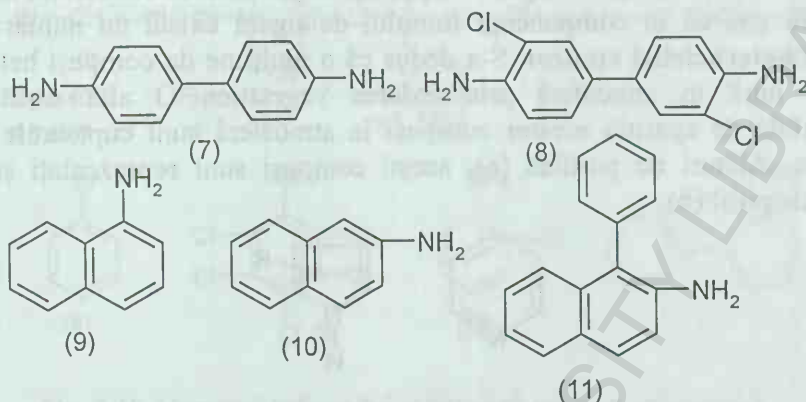


Fig. 5.9. Amine aromatice periculoase din atmosferă:

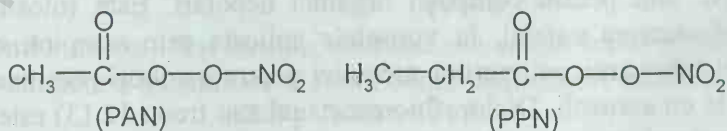
(7) benzidină, (8) 3,3-diclorbenzidină, (9) 1-naftilamină, (10) 2-naftilamină, (11) 1-fenil-2-naftilamină

În atmosferă, aminele pot fi atacate de către radicalii hidroxil după care în continuare, suferă și alte reacții. Având caracter bazic, chimia lor în atmosferă poate fi deosebit de importantă, mai ales în prezența acizilor caracteristici ploilor acide.

Cea mai importantă amidă poluantă din atmosferă este dimetilformamida. Această amidă este folosită pe scară largă drept solvent comercial pentru polimerii pe bază de poliacrilonitril. Deoarece cele mai multe amide au o presiune de vapori scăzută, intrarea lor în atmosferă este limitată.

Nitriții sunt raportați drept poluanți ai aerului în special din regiunile industriale. Acrilonitrilul, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$, apare în atmosferă ca rezultat al producției de cauciuc sintetic. În concordanță cu volatilitatea nitrililor și cu nivelul producției lor industriale, majoritatea nitrililor poluanți din atmosferă sunt nitrili alifatici sau olefinici cu masă moleculară mică, respectiv nitrili aromatici care conțin un singur inel benzenic.

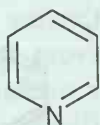
În ceea ce privește **nitroderivații** organici, sunt raportați ca poluanți ai aerului nitrometanul, nitroetanul și nitrobenzenul, compuși emiși de către diverse instalații chimice. Alături de nitroderivații organici ce corespund formulei generale $\text{R}-\text{NO}_2$, în atmosferă au fost identificați și nitroderivați cu un conținut ridicat de oxigen cum ar fi peroxiacetil nitratul (PAN) și peroxipropionil nitratul (PPN):



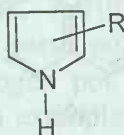
Pentru acești compuși nu s-au identificat surse de emisie, în schimb s-a stabilit că sunt produșii secundari finali ai oxidării fotochimice a hidrocarburilor din atmosfera urbană. Sunt compuși cu acțiune iritantă asupra ochilor și sunt

responsabili în mare măsură de proprietățile neplăcute ale smogului fotochimic. Sunt fitotoxine și agenți mutageni, suspecți de producerea cancerului de piele.

Se știe că în componența fumului de țigară există un număr mare de compuși **heterociclici cu azot**. S-a dedus că o mulțime de compuși heterociclici cu azot intră în atmosferă prin arderea vegetației. O altă sursă majoră, responsabilă de apariția acestor compuși în atmosferă sunt cuptoarele de gătit, aragazele. Alături de piridină (a), acești compuși sunt reprezentați și de unii derivați de pirol (b):



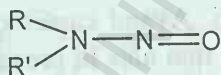
(a)



(b)

Aproape întotdeauna compușii heterociclici cu azot din atmosferă sunt asociați în întregime cu aerosolii.

Nitrozaminele, caracterizate prin prezența legăturii N-N=O, au formula generală:



Ele trebuie menționate în calitate de contaminanți atmosferici deoarece emise în atmosferă, unele sunt cunoscute drept substanțe carcinogene.

5.6.6. Compuși halogenați organici prezenți în atmosferă

Compușii organici halogenați în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen sunt substituiți cu atomi de F, Cl, Br sau I, pot fi alifatici saturați (halogenuri de alchil), alifatici nesaturați (halogenuri de alchenil) sau aromatici (halogenuri de aril). Majoritatea derivaților halogenați poluanți provin din surse antropogene dar o bună parte sunt generați de către organisme, în special de către cele din mediul marin. Diferite alge marine sunt surse majore de derivați organohalogenati în atmosferă.

În figura 5.10 sunt prezentați principalii derivați halogenați alchil și aril prezenți în mod obișnuit în atmosferă.

Clorura de metil (1), gaz la temperatura ambiantă, este folosită mult în industria produșilor siliconici. Diclorometanul (2), lichid volatil este folosit ca solvent foarte bun pentru compușii organici nepolari. Este folosit ca solvent pentru decafeinizarea cafelei, în vopselele aplicate prin stropire, ca agent de expandare în fabricarea polimerilor uretanici pentru a coborî presiunea de vapori în formulările cu aerosoli. Diclorofluorometanul sau freon 12 (3) este unul dintre clorofluorocarboni, compus fabricat pe scară mare ca agent de răcire și implicat în depleția ozonului stratosferic. Unul dintre cei mai folosiți solvenți clorurați este 1,1,1-tricloroetanul sau metil cloroform (4):

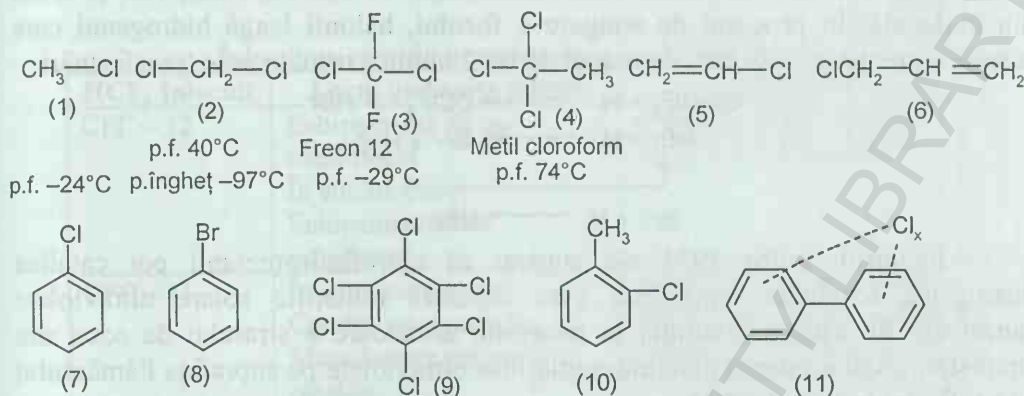


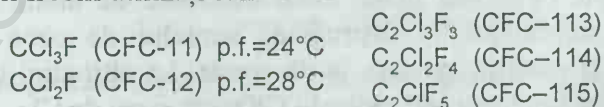
Fig. 5.10. Compuși halo-alchil și halo-aril poluanți atmosferici

Clorura de vinil (5) este materia primă pentru fabricare de conducte, tubulatură, garnituri de etanșare și alte produse tehnice. Este un compus volatil, ușor inflamabil, cu miros dulce și cunoscut ca agent cauzator al unei forme rare de cancer, angiosarcom. Clorura de alil (6) este un intermediar atât în sinteza organică de mare tonaj – alcool alilic, rășini plastice, vopsele termorezistente, insecticide cât și în industria de sinteză organică fină – medicamente. Aril compușii halogenati clor- (7) și brombenzen (8), hexaclorbenzen (9), 1-clor-2-metil benzen (10), bifenili policlorurați (11) sunt materii prime, respectiv intermediari în industria chimică. Ca urmare a folosirii pe scară mare a acestor compuși și a răspândirii lor, oamenii și mediul sunt expuși la contaminare.

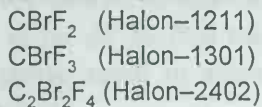
Mai abundenți în atmosferă sunt cei trei compuși organoclorurați: clorura de metil, metilcloroformul și tetracolorura de carbon a căror concentrație în troposferă variază de la 10 până la câteva zeci de ppm. Metil cloroformul este relativ persistent în atmosferă având un timp de înjumătățire de câțiva ani.

Clorofluorocarbonii (CFC_s) ca și diclorodifluorometanul (Freon 12) sunt compuși stabili și netoxici. Sub numele colectiv de Freoni sunt denumiți compușii volatili cu 1-2 atomi de carbon ce conțin atomi de clor și fluor legați de carbon. Sunt folosiți pentru fabricarea spumelor lichide și rigide, ca fluide pentru frigider și congelatoare, în aparatele de producere a aerului condiționat.

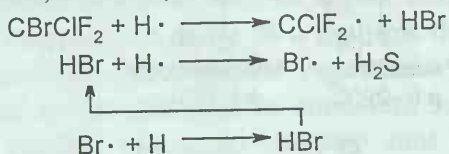
Principalii freoni utilizați sunt următorii:



Halonii sunt compuși înrudiți cu freonii ce conțin brom și sunt folosiți în sistemele de stingere a incendiilor. Halonii comerciali majori sunt următorii:

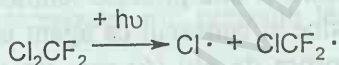


Cifrele denotă în ordine numărul atomilor de carbon, fluor, clor și brom din moleculă. În procesul de stingere a focului, halonii leagă hidrogenul care susține combustia. Secvența de reacții de bază implică următoarele transformări:

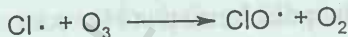


În jurul anilor 1974 s-a sugerat că clorofluorometanii pot cataliza distrugerea ozonului stratosferic care captează radiațiile solare ultraviolete cauzatoare de cancer. Evoluția în deceniile următoare a stratului de ozon din stratosferă ca și creșterea nivelului radiațiilor ultraviolete pe suprafața Pământului au confirmat ipoteza inițială.

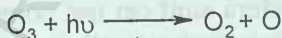
Deși aproape inerti în atmosfera joasă, clorofluorocarbonii suferă fotodescompunere în urma acțiunii radiațiilor ultraviolete de energie înaltă din stratosferă, radiații care au energie suficientă pentru a rupe covalențele puternice Cl-C:



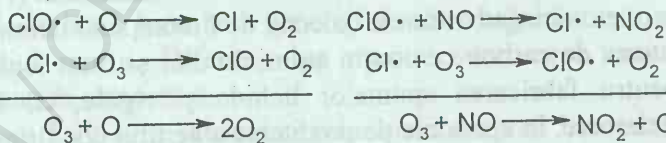
Atomii de clor eliberați sunt specii foarte reactive. În condițiile rarefiate din stratosferă, una dintre speciile reactive mai abundente care va reacționa cu atomii de clor este ozonul. Din proces sunt generați radicali ClO:



În stratosferă, așa cum s-a mai discutat, există concentrații apreciabile de oxigen atomic generat din ozon:



Ca și oxid de azot, NO, în consecință, radicalii ClO· pot reacționa cu fiecare, regenerând astfel atomi de clor și apărând lanțuri de reacții care cauzează distrugerea netă a ozonului.



La altitudine ceva mai joasă, unde cantitatea de atomi de oxigen este scăzută, treptele importante în distrugerea stratului de ozon sunt formarea dimerului (ClO)₂ și reacțiile pe care le dă acesta. La altitudini de 25-45 km în lanțul de reacții sunt implicați atât radicalii ClO· cât și cei de Cl·.

În urma unor hotărâri ale Agențiilor Internaționale de Protecție a Mediului s-a statuat înlocuirea HCFC_s și a fluorocarbonilor ce conțin hidrogen (HFC_s) după cum urmează:

Tabelul 5.2

Înlocuirea clorofluorocarbonilor prin fluorocarboni

HCF, înlocuit	Locul unde este folosit	Înlocuitor
CFC – 12	Echipamente de aer condiționat În automobile Echipamentele de refrigerare	CH ₂ FCF ₃ (HFC – 134a) 1,1,1,2 - tetrafluoretan
CFC – 11	În spumele plastice Condiționarea aerului Manufactura spumelor plastice Pentru containerele alimentare	CHCl ₂ CF ₃ (HCFC – 123) CH ₃ CCl ₂ F (HCFC – 141b) CHClF ₃ (HCFC – 22)

Noii compuși conțin legături H–C care sunt mult mai ușor distruse prin reacții chimice atmosferice, în special cu radicali hidroxil, înainte de a ajunge în stratosferă. Acești compuși care conțin numai legături fluor și hidrogen sunt valoroși deoarece ei nu generează atomi de clor, adevărați distrugători ai stratului de ozon.

O importanță deosebită în chimia hidrofluorocarbonilor (HFC) și a hidroclorofluorocarbonilor (HCFC) o are fotooxidarea acestor compuși și soarta și efectele produșilor lor hidroxil din troposferă formând un alchil radical.



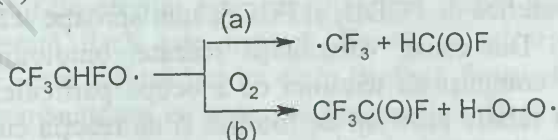
Alchil radicalul rezultat prin această reacție, prin reacție cu oxigen molecular formează un radical peroxi:



radical peroxi care reacționează cu oxidul de azot:



Noul radical rezultat fie că se descompune (a), fie că reacționează cu oxigen molecular (b):



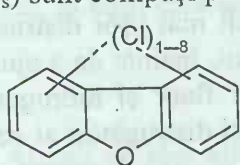
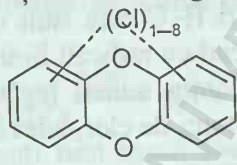
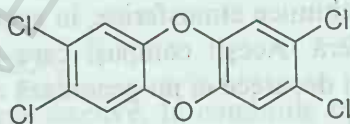
Cele două procese (a) și (b) au o extindere aproape egală.

Perfluorocarbonii reprezintă compușii organici complet fluorurați. Cei mai simpli reprezentanți sunt tetrafluorura de carbon CF₄ și hexafluoretanul F₃C–CF₃ produși anual la nivel de câteva sute de tone ca agenți de decapare în industria electronică. Totuși, în jur de 30 000 tone de CF₄ și în jur de 10% din cantitatea de F₃C–CF₃ sunt emise anual în atmosfera globală de către emisiile uzinelor producătoare de aluminiu.

Perfluorocarbonii netoxici, nu reacționează cu radicalul hidroxil, cu ozon sau cu alte specii reactive din atmosferă. Singurul mecanism cunoscut prin care sunt distruși în atmosferă, este fotoliza sub acțiunea radiațiilor cu lungime de undă sub 130 nm. Deoarece sunt aproape lipsiți de reactivitate, nu sunt implicați nici în smogul fotochimic, nici în depleția stratului de ozon. Ca rezultat al stabilității lor perfluorocarbonii au un timp de viață foarte lung în atmosferă, estimat pentru CF_4 la peste 50 000 de ani. Strâns legat de lipsa lor de reactivitate și de abilitatea de a absorbi radiațiile infraroșii, perfluorocarbonii pot fi considerați ca potențiali agenți ce cauzează încălzirea globală de câteva ori mai semnificativ decât dioxidul de carbon.

5.6.7. Dibenzo-*p*-dioxine clorurate și dibenzofurani clorurați

Dibenzo-*p*-dioxinele policlorurate (PCDD) și dibenzofurani clorurați (PCDF_s) sunt compuși poluanți cu formula generală:

PCDF_sPCDD_s

TCDD, dioxina

Acești compuși au o importanță deosebită datorită toxicității lor. Unul dintre cei mai infami poluanți chimici ai mediului este 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-*p*-dioxina (TCDD) numit simplu dioxina.

Dioxinele ajung în aer din diferite surse ce includ motoarele automobilelor, incinerarea tonelor de deșeuri, din producția de oțel și metale. În incineratoare cele două tipuri de compuși dioxinici rezultă în parte datorită atât prezenței clorului (din materialele plastice pe bază de clorură de vinil din gunoiul municipal) cât și metalelor catalitice. Mai mult, PCDD_s și PCDF_s sunt produse prin *sinteza de novo* pe suprafața cenușii carbonice zburătoare din regiunile postcombustie ale incineratorului, la temperatură relativ joasă, de 300°C, în prezența oxigenului și a unor surse de clor și hidrogen.

Nivele atmosferice de PCDD_s și PCDF_s sunt aproape scăzute, în domeniul 0,4-100 pg/m³ aer. Din cauza volatilității scăzute, omologii congeneni înalt clorurați ai acestor compuși au tendința de a ocupa particulele atmosferice de materie în care sunt relativ protejați de fotoliză și de reacția cu radicali hidroxil. Prin aceasta sunt eludate cele două mecanisme principale prin care PCDD_s și PCDF_s sunt eliminați din atmosferă. Omologii mai puțin clorurați sunt mult mai reactivi deoarece legăturile lor C-H sunt susceptibile la atacul radicalului hidroxil.

5.6.8. Compuși organici cu sulf

Substituirea unui atom de hidrogen din hidrocarburi alifactice sau aromatice cu gruparea tiol $-SH$ conduce la tioli sau mercaptani $R-SH$. Legarea a doi radicali prin intermediul unui atom de sulf sau printr-o punte $-S-S-$ duce la sulfuri, respectiv la disulfuri (fig. 5.11).

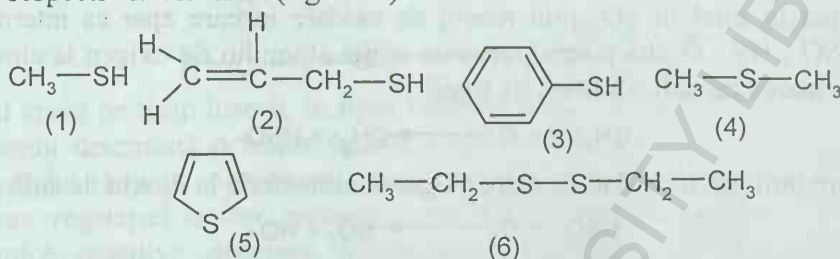


Fig. 5.11. Principalii compuși organici cu sulf, poluanți atmosferici:

- (1) metantioi (metil mercaptan), (2) 2-propen-1-tioi (alil mercaptan), (3) benz-tioi (fenilmercaptan, tiofenol), (4) dimetil sulfura, (5) tiofen, (6) etilmetildisulfura

Cel mai important compus organic cu sulf este dimetilsulfura (4) produsă în cantități mari de către organismele marine. Cantitatea de sulf introdusă în atmosferă de către acest compus este comparabilă ca magnitudine cu cea introdusă de către sursele poluante. Oxidarea dimetilsulfurii produce majoritatea dioxidului de sulf din atmosfera marină.

Metantioiul (1), ca și alți alchiltioli, sunt poluanți aproape obișnuiți ai aerului care au așa numitul miros de „ultrausturoi”. Izomerii 1- și 2-butan-tioi sunt asociați cu mirosul neplăcut al sconcului. Datorită puterii odorante mari, ușor de sesizat, metantioiul (gaz) și etantioiul (lichid volatil) sunt folosiți ca odoranți pentru gazele naturale, propan și butan. De asemenea, sunt intermediari în fabricarea unor pesticide. Alil mercaptanul (2) este lichid volatil, toxic iritant cu miros puternic de usturoi. Fenilmercaptanul (3) este cel mai simplu aril tiol. Este un lichid toxic cu un miros repulsiv puternic.

Tioeterii sau sulfurile de alchil conțin gruparea funcțională $C-S-C$. Primul reprezentant al alchil-tio-eterilor este dimetilsulfura, lichid volatil (p.f. = 38°) cu o toxicitate moderată dacă este ingerat. Există și sulfuri în care gruparea funcțională $C-S-C$ este inclusă într-un ciclu (tiofen). Proprietățile de solvent ale tiofenului sunt asemănătoare cu cele ale benzenului. Deși nu au semnificație deosebită ca poluanți atmosferici pe scară largă, compușii organici cu sulf pot cauza „probleme locale” de poluare a aerului datorită mirosului neplăcut. Sursele majore ale compușilor organici cu sulf din atmosferă includ degradarea microbiană, deșeurile celulozice, materialele volatile degajate de plante, deșeurile animale, ambalajele, fabricarea amidonului, tratamentul deșeurilor și rafinarea petrolului.

În ciuda impactului minim al compușilor organici cu sulf în chimia atmosferei, în zonele restrânse respectiv locale, unde se formează aerosoli sau se

formează precipitații acide, prezența acestor compuși în componența celor de mai sus este imediat remarcată prin mirosul dezagreabil care îi însoțește. Din acest motiv este foarte importantă prevenirea eliminării lor în atmosferă.

Ca și în cazul tuturor speciilor din atmosferă ce conțin hidrogen, reacția compușilor organici cu sulf cu radicalul hidroxil este prima treaptă în reacțiile lor atmosferice fotochimice. Atomul de sulf din mercaptani ca și din sulfuri este transformat în final în SO_2 prin reacții de oxidare în care apar ca intermediari radicali $\text{SO}\cdot$, $\text{HS}\cdot$. O altă posibilitate este adăugarea atomului de oxigen la atomul de sulf și formarea de radicali liberi de tipul:



dintre care unii pot fi oxidați de către oxigenul atmosferic la dioxid de sulf:



Trebuie menționat faptul că speciile organice sunt constituenți importanți ai „*poluanților particulați*” sau poluanți sub formă de particule materiale care fie că sunt emiși de numeroase surse naturale sau artificiale, staționare sau mobile, fie că se formează chiar și în atmosferă prin transformări chimice și fizice din substanțe gazoase naturale sau antropogene.

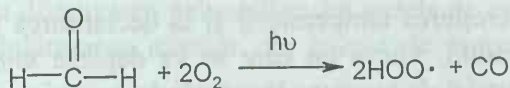
Unele particule constau aproape în întregime din materie organică. Altele au un conținut mare de compuși organici adsorbiți pe suprafața unui material anorganic. Particulele din smogul fotochimic ce produc reducerea (obstrucționarea) vizibilității sunt compuse în mare parte din „material organic oxigenat” care este produsul final al procesului de formare al smogului fotochimic. Particulele de carbon elementar și hidrocarburi aromatice policiclice înalt condensate, formate ca produși ai combustiei incomplete a hidrocarburilor din surse antropogene, ca de exemplu cele din motoarele diesel, au o afinitate puternică pentru vaporii organici din atmosferă.

Particulele materiale organice pot fi emise direct de către surse, ca poluanți primari sau sunt formate ca poluanți secundari produși prin procese chimice atmosferice ce au loc la nivelul vaporilor organici. Prin acțiunea speciilor reactive din atmosferă, în special radicali $\text{HO}\cdot$, ozon, NO_x , radicalul $\cdot\text{NO}_3$, oxigen, azot asupra moleculelor organice aflate sub formă de vapori se produc specii mai mult sau mai puțin volatile care condensează și formează particule.

5.7. SMOGUL FOTOCHIMIC

În mod curent, în chimia mediului se folosește termenul **smog** pentru a indica oxidările fotochimice din atmosferă. Cuvântul a fost folosit pentru a descrie combinația neplăcută a impurităților solide (aerosoli) și gazoase (ca de exemplu dioxid de sulf) cu negura (*fog*, ceață) sau cu fumul (*smoke*). Se cunoaște așa numitul *smog de tip londonez* și *smog de tip Los Angeles*. În primul caz, apariția smogului este datorată arderii cărbunelui și a păcurii. În prezența umidității atmosferice se formează o negură densă, cu impurități, numit și smog

acid. Smogul de tip Los Angeles sau smogul de tip fotochimic a apărut în urma unei densități mari de automobile pe o suprafață limitată. Circulația intensă a automobilelor produce emisii puternice de hidrocarburi neare și de oxizi de azot ceea ce generează concentrații mari de ozon. Deoarece una dintre reacțiile succesiunii care duce la formarea ozonului, oxidarea fotochimică a aldehidelor necesită lumină:



smogul apare pe timp însorit, în lipsa vântului și la o umiditate redusă a aerului. Fenomenul determină o iritare intensă a căilor respiratorii și a ochilor datorită principalului element constituent, ozonul. Smogul acționează la fel de nefavorabil și asupra vegetației la care provoacă veștejirea și căderea frunzelor. Are efecte economice negative deoarece accelerează coroziunea metalelor, distrugerea clădirilor, a cauciucurilor etc. Agravarea vizibilității în timpul smogului (apariția unui fum albăstrui) este legată de formarea unor particule de aerosoli. Apariția aerosolilor și înlăturarea lor ulterioară, prin procese de contopire, depunere uscată și umedă (prin precipitațiile atmosferice) reprezintă una din căile de autopurificare a atmosferei.

Smogul fotochimic se formează în troposferă și este influențat foarte mult de către condițiile din troposferă. Se acceptă că troposfera este împărțită în două regiuni majore. Stratul inferior cu grosimea medie în jur de 1 ppm include **stratul limită planetar** în care se produc maximum de interacțiuni dintre aerul troposferic și suprafața Pământului. Este regiunea în care se produc inversiuni de temperatură (aer cald – aer rece), se formează și se menține smogul. Deasupra acestui strat este **troposfera liberă** care se extinde în sus până ce troposfera se contopește cu începuturile stratosferei.

5.7.1. Emisii generatoare de smog

Motoarele cu ardere internă folosite în automobile, autocamioane produc hidrocarburi reactive și oxizi de azot, doi dintre cei trei componenți cheie necesari formării smogului. În subcapitolul 5.3 a fost prezentată pe larg formarea oxizilor de azot simbolizați prin NO_x . În condițiile de temperatură înaltă și de presiune din motoarele cu combustie internă producții de ardere incompletă ai benzinei suferă reacții chimice în urma cărora rezultă câteva sute de hidrocarburi diferite. Multe dintre acestea sunt implicate puternic în formarea smogului fotochimic. După formare, aceste hidrocarburi sunt eliberate prin următoarele părți componente ale unui automobil și în următoarele proporții:

- țevă de eșapament 65%;
- sistem de alimentare 15% prin evaporare;
- carterul motorului.

În cilindrii motoarelor cu aprindere prin scânteeie frontul de ardere se propagă prin *deflagrație* (de la câțiva metri până la zeci de metri/sec) de la bujie spre piston și spre pereții cilindrului. Frontul de reacție constă dintr-o zonă în care are loc reacția dintre vaporii de combustibil și oxigen, reacție însoțită de degajare de căldură având ca urmare o creștere a temperaturii și presiunii (apare *unda de presiune*). Comprimarea adiabatică a straturilor învecinate de amestec combustibil-aer va duce la creșterea temperaturii și la declanșarea reacției în straturile vecine. În aceste condiții, viteza cu care se va deplasa *unda de reacție* se va sincroniza cu viteza *unde de presiune* întreținându-se reciproc. Cele trei unde, de presiune, de temperatură și de reacție se întrețin reciproc formând așa numita *undă de șoc* iar fenomenul se numește **detonație**. Spre deosebire de deflagrație, unda de șoc depășește limita vasului de reacție. Sub forma unei unde de presiune și temperatură ea lovește ca un ciocan obiectele întâlnite.

La motoarele cu aprindere prin scânteeie (HAS) se cunoaște fenomenul de *ciocănire* a motorului. Randamentul unui motor este cu atât mai ridicat cu cât raportul dintre temperatura gazelor din cilindru după ardere și temperatura motorului este mai mare. Temperatura amestecului după aprindere este cu atât mai mare cu cât este mai mare **raportul de compresie** (este raportul dintre volumul cilindrului la punctul mort inferior al pistonului și volumul său la punctul mort superior al pistonului în cursa sa). Prin comprimarea bruscă a amestecului, în cilindru crește presiunea și temperatura favorizând două fenomene nedorite, **autoaprinderea și detonația**.

Hidrocarburile combustibile au un comportament diferit la compresie determinat de structura lor chimică. *Hidrocarburile ramificate* rezistă bine la rapoarte mari de compresie, fără a se autoaprinde, în timp de hidrocarburile liniare se autoaprind și detonează ușor. Pentru a se putea cuantifica calitatea antidetonantă a benzinei s-au ales două substanțe etalon: n-heptanul (nu rezistă la comprimare) și izooctanul (se comprimă bine). Din această cauză, raportul de compresie este limitat de calitatea benzinei.

Până acum câteva decenii era la mare căutare benzina tetraetilată care conține ca substanță antidetonantă tetraetil-plumbul ce asigură îmbunătățirea cifrei octanice a benzinei. În ultimele decenii pentru evitarea poluării atmosferei cu plumb benzinelor li se adaugă în vederea îmbunătățirii lor eterul metil-terț-butilic.

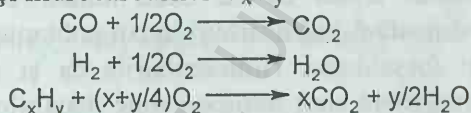
În cazul motoarelor cu aprindere prin compresie (motoare Diesel), rapoartele de compresie ajung la 16-20 (prin comparație, 8,5 pentru un autoturism tip Dacia). Creșterea temperaturii datorită compresiei adiabactice este suficientă pentru a aprinde combustibilul lichid injectat și dispersat sub formă de picături. Motorinele se caracterizează prin arderea cu viteză de propagare mare în vecinătatea picăturilor. Calitatea motorinelor este comparată cu un amestec de α -metilamină și cetona ($C_{16}H_{34}$ cu comportare foarte bună la arderea în cilindrii motoarelor Diesel) și definită prin cifra cetonică. Pentru îmbunătățirea proprietăților de ardere, motorinelor li se adaugă nitroderivați sau nitriți organici ca nitritul de amil.

Reacția de ardere se produce printr-un mecanism de **reacție în lanț ramificat**. Datorită rapoartelor de compresie mari, și temperaturilor ridicate se produc cantități mari de oxizi de azot (N_2 și O_2 termodinamic stabili ajung să disocieze și să reacționeze). Gazele de eșapament conțin cantități mari de N_2 și CO_2 cu urme de CO , NO , hidrocarburi și O_2 .

Astăzi, pentru distrugerea poluanților din gazele de eșapament se folosesc catalizatori. Pentru înlăturarea noxelor din gazele de eșapament sunt necesare următoarele:

- să se asigure arderea completă a nerselor prin **postardere** cu suplimentare de aer;
- să se descompună oxizii de azot, până la N_2 și O_2 ;
- să se elimine folosirea tetraetil plumbului pentru etilarea benzinei.

Postarderea se realizează prin adaos de aer, reglat printr-o „*sondă lambda*” care dozează conținutul de oxigen al gazelor arse și admite electronic aer în cantitatea necesară post arderii. Arderea se realizează la temperatură joasă ($100-300^\circ C$) pe catalizatori pentru a asigura o ardere completă a oxidului de carbon, hidrogenului și hidrocarburilor C_xH_y :



Catalizatorul este format din *platină*, *paladiu* (catalizează oxidarea hidrocarburilor și oxidului de carbon) și *rhodiu* (acționează drept catalizator în reducerea oxizilor de azot) depus pe suport ceramic de *cordierit*, compoziție ceramică pe bază de Al_2O_3 , SiO_2 și MgO .

Un cartuș separat realizează descompunerea NO_x în elemente:

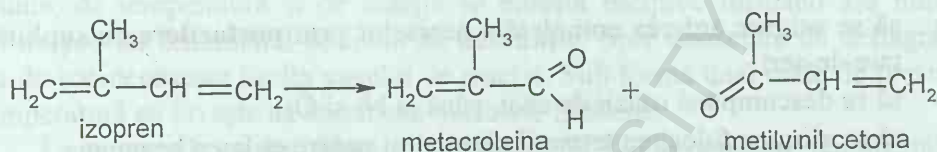


Pornind de la faptul că oxizii de azot, slab endotermi nu prezintă pericol de explozie, dar se pot descompune fără aport de energie sub acțiunea catalizatorilor, s-a ajuns la variante noi ale instalației de postardere care realizează în același corp și descompunerea oxizilor de azot.

Catalizatorul este sensibil la temperatură înaltă când se produce sintetizarea lui cu reducerea suprafeței active și la anumite substanțe-otrăvuri, printre care plumbul și hidrocarburi clorurate. Supraîncălzirea se poate produce dacă concentrația hidrocarburilor din gazele de eșapament este prea ridicată (de obicei la pornirea cu șocul tras sau în rateuri).

În unele regiuni, hidrocarburi biogene emise în atmosferă de către plante sunt surse semnificative, chiar dominante ce contribuie la formarea smogului atmosferic. Aceste hidrocarburi emise de către plante (vezi 5.6) includ α -pinen,

limonen și izopren, monomer propriu cauciucului natural. În regiunea Berlin-Brandenburg din Germania în jurul anului 2002 vara, a apărut o emisie puternică de smog format în proporție de 70-80% din hidrocarburi emisie care a condus la formare de ozon. În același an, în nordul Italiei s-a dovedit că există o strânsă corelație în sezonul de vară între producția de fotooxidanți – ozon și peroxiacetil nitrat – și lățirea frunzișului arborilor de foioase din regiune. Producții primari de oxidare ai izoprenului din smogul format în aceste condiții sunt compuși carbonilici metacroleină și metilvinil cetona:



S-a demonstrat că în timpul verii, reacțiile de oxidare ale izoprenului contribuie în proporții de 50-75% la formarea ozonului.

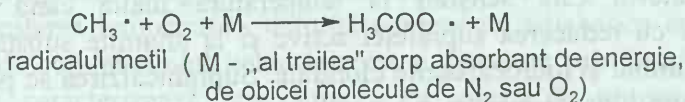
5.7.2. Formarea smogului prin reacții ale compușilor organici

Este bine cunoscut faptul că un mare număr de reacții chimice și fotochimice degajă în atmosferă hidrocarburi, noxe poluante secundare care intră în alcătuirea smogului fotochimic. Hidrocarburile ca și majoritatea celorlalți compuși organici din atmosferă sunt termodinamic instabile față de oxidare care se produce într-o serie de trepte. Producții finali ai acestor reacții de oxidare sunt CO_2 și particule organice solide care se fixează în atmosferă sau produși solubili în apă ca acizi, aldehide care sunt îndepărtați din atmosferă de către ploaie. Speciile anorganice ca ozonul sau acidul azotic sunt producții secundari ai acestor reacții.

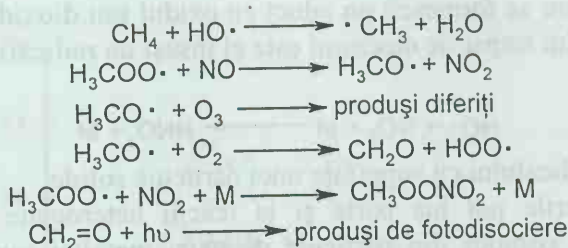
Cea mai răspândită hidrocarbură din atmosferă este metanul. Ca și celelalte hidrocarburi, metanul reacționează cu atomii de oxigen, în general produși prin disocierea fotochimică a NO_2 la O și NO. În urma reacției sunt generați în atmosferă radicali hidroxil și alchil (metil):



Radicalul metil reacționează rapid cu oxigenul molecular și formează un nou radical foarte reactiv, radicalul peroxil:



Acești radicali participă la o serie de reacții secundare inclusiv la cele care conduc la formarea smogului:



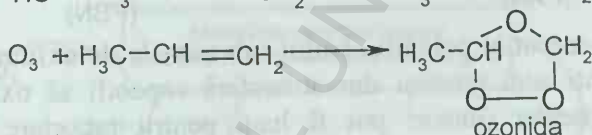
Radicalii hidroxil $\text{HO}\cdot$ și hidroperoxil $\text{HOO}\cdot$ sunt intermediari omniprezenți din lanțul de reacții al proceselor fotochimice. Pentru indicarea lor se folosește termenul colectiv **radicali hidrogen impari**.

Reacțiile în care sunt implicați acești radicali sunt de tipuri diverse și anume:

— reacții de abstracție a unui atom, de obicei un atom de hidrogen:

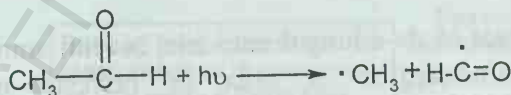


— reacții de adiție:

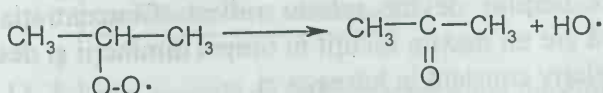


Ozonida de tip I formată este stabilă la -60°C .

Compușii organici din troposferă, aproape în exclusivitate compuși carbonilici pot suferi reacții fotochimice primare cu formarea directă a radicalilor liberi. Dintre acestea, cea mai importantă este disocierea fotochimică a aldehydelor:



Radicalii hidroxil pot fi generați din reacțiile radicalilor peroxil cu formare concomitentă de aldehide sau cetone:



La rândul lor, radicalii hidroxil pot reacționa cu alți compuși organici menținând astfel șirul de reacții înlănțuite.

Dintre reacțiile prin care reacțiile înlănțuite încetează fac parte reacțiile dintre doi radicali:



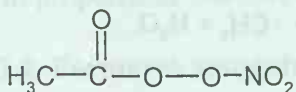
sau reacția prin care se formează un aduct cu oxidul sau dioxidul de azot (acesta, din cauza numărului impar de electroni este el însuși un radical):



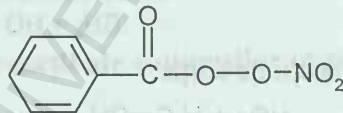
sau prin reacția radicalului cu suprafața unei particule solide.

Hidrocarburile pot lua parte și la reacții heterogene cu particule din atmosferă. Praful, compus din particule de oxizi metalici sau cărbune, are un efect catalitic asupra oxidării compușilor organici.

În atmosfera în care se găsesc poluanți hidrocarburi, oxid de azot concomitent cu radiații solare intense și o masă mare de aer stagnant există tendința de a se forma oxidanți. Oxidantul primar din atmosferă este ozonul. Alți oxidanți din atmosferă includ peroxidul de hidrogen HOOH , peroxizii organici ROOR , hidroperoxizii organici ROOH și peroxiacilnitrați de tipul peroxiacetil nitrat (PAN) și peroxibenzoil nitrat (PBN):



(PAN)



(PBN)

În limbajul curent al poluării aerului sub numele de **oxidanți fotochimici globali** sunt indicați acei produși din atmosferă capabili să oxideze ionul de iodură la iod elementar (uneori pot fi luați pentru raportare și alți agenți reducători).

Alături de PAN și PBN există și alți oxidanți organici specifici care au importanță în poluarea atmosferei, ca de exemplu: peroxipropionil nitrat (PPN), acidul peracetic $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OOH}$, peroxid de acetyl $\text{CH}_3(\text{CO})\text{OO}(\text{CO})\text{CH}_3$, hidroperoxidul de butil $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$, hidroperoxidul de terț-butil $(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$.

Trebuie precizat că de-a lungul unei zile, nivelul smogului din atmosferă prezintă variații caracteristice în ceea ce privește nivelul NO , NO_2 , hidrocarburilor, aldehydelor și oxidanților (fig. 5.12). Scurt timp după răsăritul Soarelui nivelul NO din atmosferă descrește în mod marcant, descreștere care este acompaniată de o creștere bună a concentrației NO_2 . În mijlocul zilei, foarte evident că după ce concentrația NO a coborât la un nivel foarte jos, nivelul aldehydelor și oxidanților devine relativ ridicat. Concentrația hidrocarburilor totale în atmosferă are un maxim ascuțit în timpul dimineții și descrește rămânând apoi la un nivel relativ constant în întreaga zi.

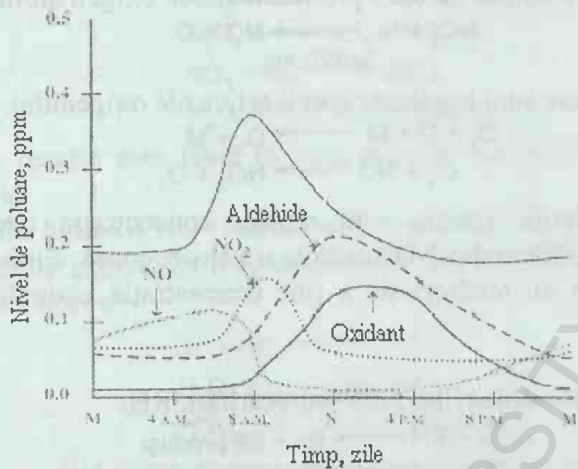


Fig. 5.12. Variația nivelului poluanților implicați în formarea smogului atmosferic în funcție de ora zilei (după Stanley E. Manahan)

Procesele responsabile pentru aceste variații sunt rezumate în schema din figura 5.13.

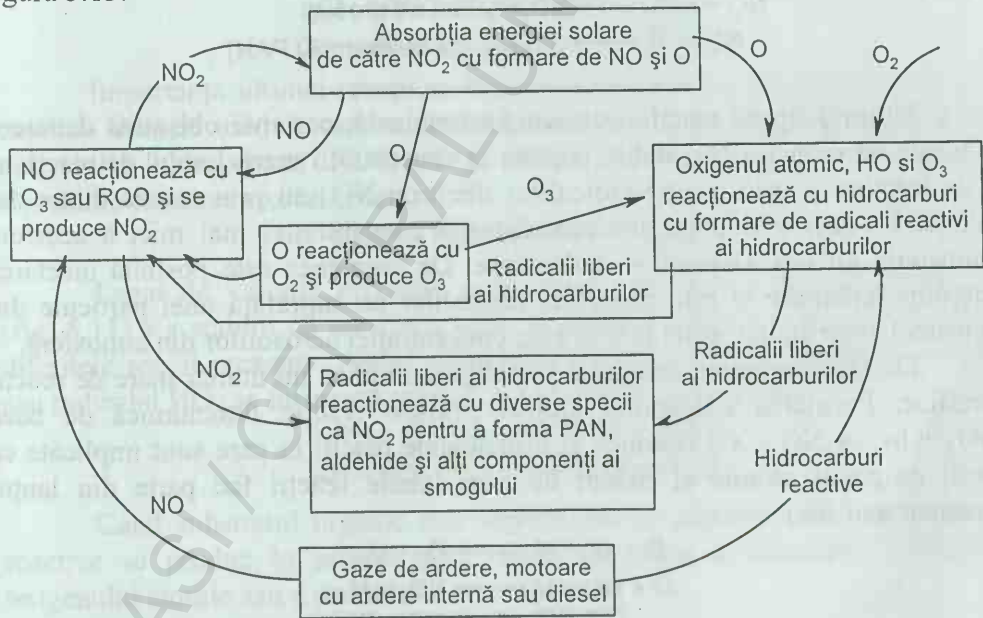
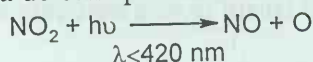


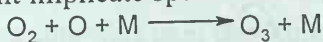
Fig. 5.13. Schema generală de formare a smogului fotochimic

După cum se poate observa, reacțiile de formare a smogului se bazează pe reacții chimice ce se produc într-o atmosferă ce conține oxizi de azot, hidrocarburi reactive și oxigen. Variația în timpul unei zile a nivelului acestora este explicată prin următorul lanț de reacții înălănțuite:

1. reacția fotochimică de bază producătoare de oxigen atomic:

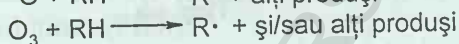


2. reacții în care sunt implicate specii active ale oxigenului:



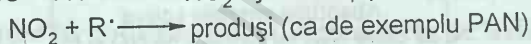
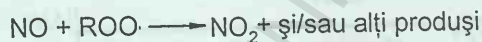
Deoarece ulterior reacția este rapidă, concentrația ozonului rămâne scăzută până când concentrația NO scade la o valoare joasă. Emisiile de NO din gazele de eșapament au tendința de a ține concentrația ozonului jos un timp îndelungat.

3. formarea radicalilor liberi din hidrocarburi, RH:



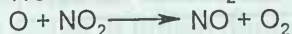
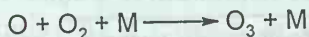
unde $\text{R}\cdot$ reprezintă un radical liber care poate conține sau nu oxigen;

4. propagarea lanțului, ramificarea și încetarea prin reacții diverse, de tipul:

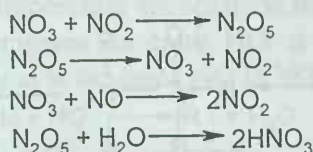


Ultimul tip de reacție este reacția terminală, cea mai obișnuită deoarece NO_2 este un radical liber, stabil, prezent în concentrații mari. Lanțul de reacții se poate termina și prin reacția radicalilor liberi cu NO sau prin reacția dintre doi radicali $\text{R}\cdot$ deși mai puțin frecvent datorită concentrației mai mici a acestora comparativ cu cea a speciilor moleculare. De asemenea este posibilă încetarea reacțiilor înlănțuite și prin absorbția radicalilor pe suprafața unei particule din atmosferă contribuind astfel la creșterea concentrației aerosolilor din atmosferă.

De fapt, formarea smogului fotochimic implică un număr mare de reacții specifice. Formarea oxigenului atomic printr-o reacție fotochimică de bază ($\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$) conduce la următoarele reacții în care sunt implicate ca specii oxigenul atomic și oxidul de azot (unele reacții fac parte din lanțul prezentat mai sus):

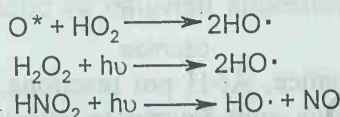


Un număr apreciabil de reacții din atmosferă implică oxizi de azot, apă, acizii nitros și nitric:



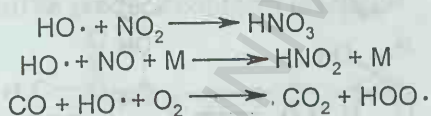
Ultima reacție este lentă în faza gazoasă dar poate fi rapidă în mediu heterogen, solid.

Radicalii hidroxil $\text{HO}\cdot$ foarte reactivi pot fi formați prin reacția cu apa a oxigenului atomic excitat, prin fotodisocierea peroxidului de hidrogen sau prin fotoliza acidului nitros:

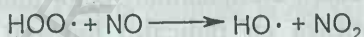


Ultima reacție poate fi sursa principală de radicali hidroxil în primele ore ale dimineții când formarea de radicali în prezența ozonului este minimă.

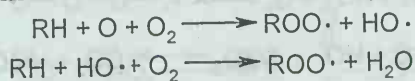
Dintre speciile anorganice cu care reacționează radicalii hidroxil fac parte oxizii de azot și monoxidul de carbon:



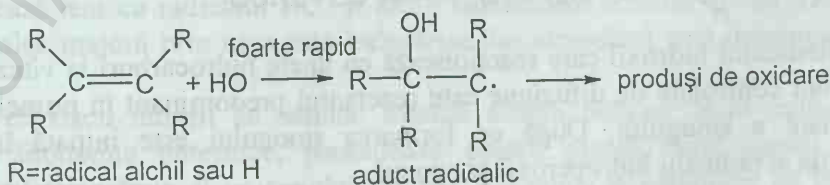
Importanța ultimei reacții se datorează faptului că asigură dispariția unei cantități mari de oxid de carbon din atmosferă chiar dacă concomitent dă naștere radicalului hidroxil $\text{HOO}\cdot$. Una dintre reacțiile majore ale acestuia o reprezintă oxidarea oxidului de azot:

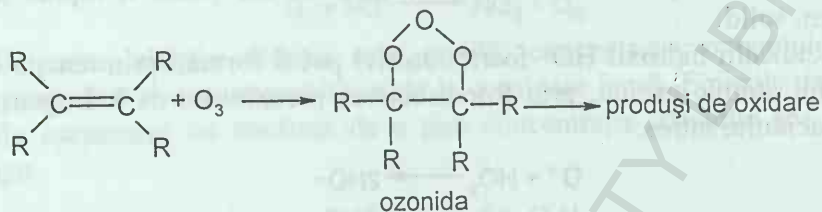
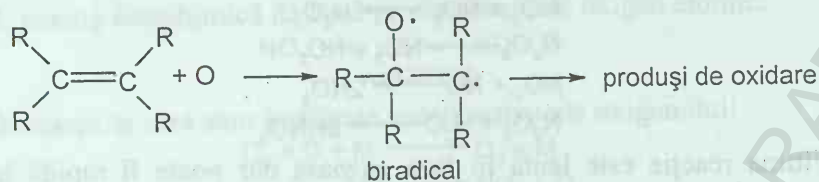


Legat de variația nivelului poluanților atmosferici funcție de ora zilei (fig. 5.11) s-a stabilit că are loc o serie de reacții în lanț în care sunt implicate diferitele specii prezente. Astfel, când hidrocarburile RH reacționează cu O , O_3 sau radicalul $\text{HO}\cdot$ se formează radicali reactivi ce conțin oxigen:

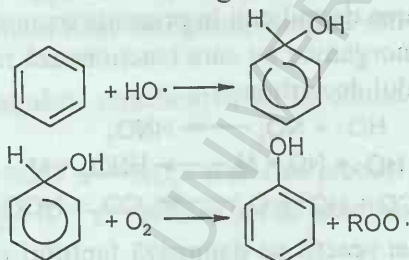


Când substratul organic este reprezentat de alchene care sunt mult mai reactive se produc în primul rând reacții de adiție a radicalilor hidroxil ai oxigenului atomic sau a ozonului:



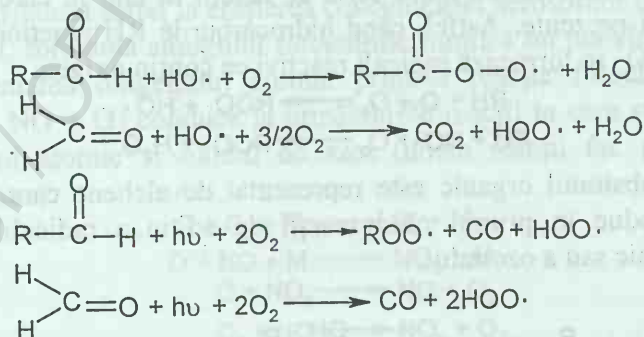


Hidrocarburile aromatice, Ar-H pot reacționa, de asemenea, cu O și cu radicalul HO· în cazul căruia sunt favorizate reacțiile de adiție. Noul radical aromatic reacționează în continuare cu oxigenul atmosferic formând noi radicali:



În cazul alchil benzenilor, toluenului, xilenilor, crezolului, atacul radicalului hidroxil poate avea loc la gruparea alchil ceea ce va duce în continuare la secvențe de reacții asemănătoare celor întâlnite la alcani.

Aldehidele reacționează cu radicalul hidroxil dar în același timp pot participa și la reacții fotochimice:

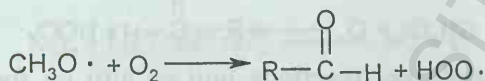


Radicalul hidroxil care reacționează cu unele hidrocarburi la viteze ce de obicei sunt controlate de difuziune este reactantul predominant în primele stadii de formare a smogului. După ce formarea smogului este inițiată își aduc contribuția și radicalii hidroperoxil și ozonul.

Una dintre cele mai importante secvențe de reacții în procesul de formare a smogului începe prin extragerea de către $\text{HO}\cdot$ a unui atom de hidrogen de hidrocarbură și conduce în final la oxidarea NO la NO_2 conform șirului de reacții:



Radicalul alcoxil, $\text{RO}\cdot$ nu este atât de stabil ca și radicalul $\text{ROO}\cdot$. În cazul în care un atom de oxigen este atașat de atomul de carbon care la rândul său este legat de hidrogen, prin reacție cu oxigenul atmosferic se formează un compus carbonilic:

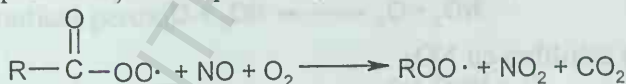


Formarea rapidă din radicali alcoxi ai compușilor carbonilici fotosensibili este un stimul important pentru viitoare reacții fotochimice în atmosferă. În absența unui atom de hidrogen ce ar putea fi extras, scindarea unui radical ce conține o grupare carbonil se produce conform reacției:

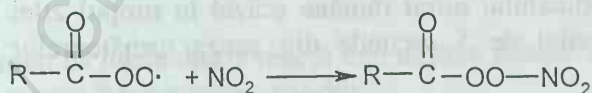


În concluzie, compușii carbonilici sunt inițiatori, intermediari și produși finali importanți în formarea smogului. În unele regiuni poluate au fost identificați în atmosfera urbană peste 60 compuși carbonilici. Cei mai întâlniți sunt formaldehida și acetaldehida respectiv acetona.

Un alt tip de reacție care poate conduce la oxidarea oxidului de azot este:



Prin adiție de NO_2 la radicalul peracidului se formează peroxiacil nitrați:



(PAN pentru $\text{R}=\text{CH}_3$
PBN pentru $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$)

Deși este termic instabil, peroxiacetil nitratul nu suferă fotoliză rapidă, reacționează lent cu radicalul $\text{HO}\cdot$ și are o solubilitate scăzută în apă. Din acest motiv, calea majoră prin care este îndepărtat din atmosferă este descompunerea termică.

Peroxiacil nitrații au acțiune iritantă asupra ochilor. Sunt mutageni și totodată fitotoxine puternice, periculoase pentru plante. Sunt agenți pentru transportul atmosferic al oxigenului reactiv. S-a ajuns la concluzia că folosirea alcoolului etilic ca aditiv antidetonant în benzină poate crește nivelul peroxiacetil

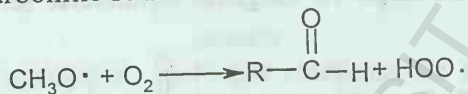
nitratului. Alcoolul etilic este oxidat fotochimic la acetaldehidă a cărei oxidare fotochimică conduce la formarea PAN.

Alchil nitrații și alchil nitriții se pot forma prin reacția radicalilor $\text{RO}\cdot$ cu dioxid și oxid de azot:



Aceste reacții sunt importante în terminarea șirului de reacții prin care are loc formarea smogului.

Revenind la reacția radicalilor alcoxi cu oxigenul atmosferic prin care alături de compusul carbonilic se formează radicali hidroperoxil:

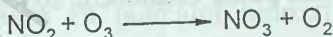


trebuie precizat că aceștia pot reacționa unii cu alții cu formare de peroxid de hidrogen reactiv, de radicali alcoxi și de radicali hidroxil:

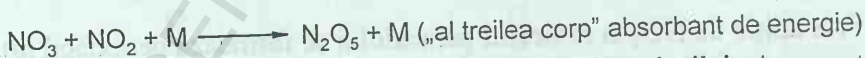


5.7.2.1. Radicalul nitrat

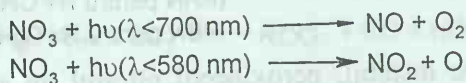
Observat pentru prima dată în troposferă în jurul anului 1980, radicalul nitrat, NO_3 este considerat astăzi ca fiind una dintre cele mai importante specii din atmosferă având nivel ridicat în special noaptea. Se formează prin reacția:



și poate exista în echilibru cu NO_2 :



Nivelul radicalului nitrat rămâne scăzut în timpul zilei. Are un timp de viață la miezul zilei de 5 secunde din cauza următoarelor două reacții de disociere:



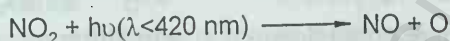
Există unele evidențe că nivelele de NO_3 în atmosferă devin suficient de ridicate înainte de apusul soarelui pentru a avea importanță în chimia troposferei. Noaptea, nivelul NO_3 devine mult mai ridicat ajungând la valori în jur de $8 \cdot 10^7 \text{ mol/cm}^3$ comparativ cu cel al radicalilor hidroxil de numai $1 \cdot 10^6 \text{ mol/cm}^3$. Deși radicalul hidroxil reacționează de 10-1000 ori mai rapid decât NO_3 , concentrația mult mai mare a ultimului duce la concluzia că acesta este responsabil pentru o mare parte din chimia atmosferei din timpul nopții.

Radicalul nitrat se adăunează la dubla legătură din molecula alchenelor producând specii radicalice reactive care participă la formarea smogului.

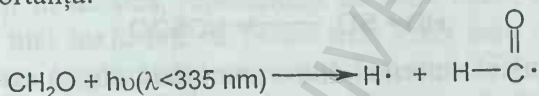
5.7.2.2. Compușii fotolizabili din atmosferă

Compușii fotolizabili din atmosferă sunt reprezentați de către diferitele tipuri de compuși din troposferă capabili să sufere reacții de fotoliză și astfel să inițieze lanțuri de reacții.

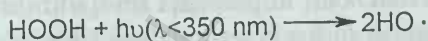
- Pentru cele mai multe condiții din troposferă cel mai important dintre aceștia este NO_2 :



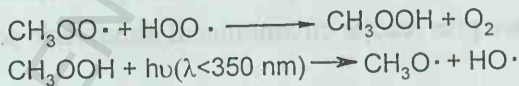
- În atmosfera relativ poluată, reacția de fotodisociere a compușilor carbonilici, în particular a formaldehidei, este a doua ca importanță:



- Urmează fotodisocierea peroxidului de hidrogen care produce doi radicali hidroxil:



- Nu în ultimul rând, peroxizii organici se pot forma și apoi în continuare disocia conform următoarelor reacții pornind cu un radical peroxil:



Trebuie notat că unele dintre reacții dau naștere fiecare la câte două specii de radicali liberi pentru fiecare foton absorbit.

Ozonul suferă disociere fotochimică la lungime de undă mai mică decât 315 nm, formând atomi de oxigen excitați. Acești atomi reacționează cu apa și produc radicali hidroxil.

5.7.3. Componentii anorganici ai smogului

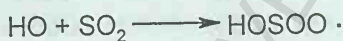
Componentii anorganici majori ai smogului sunt sulfatii și nitratii. Aceștia împreună cu oxizii de sulf și de azot pot contribui la precipitațiile acide, la coroziune, la reducerea vizibilității și au efecte negative asupra sănătății.

Într-o atmosferă curată, oxidarea dioxidului de sulf la sulfat este relativ lentă. În schimb, în condițiile în care în atmosferă s-a format deja smog, procesul de oxidare este mult mai rapid. În condițiile proprii unui smog fotochimic sever, procentul de oxidare ajunge la 5 până la 10% pe oră comparativ cu procente de sub 1% pe oră în condiții atmosferice normale. Creșterea, ca rezultat al oxidării, al concentrațiilor locale de sulfat, agravează condițiile deja proaste din atmosferă.

Dintre speciile de oxidanți prezenți în atmosferă și care pot oxida dioxidul de sulf amintim ozonul, radicalul nitrat și pentaoxidul de azot ca și speciile radicalice reactive, în primul rând $\text{HO}\cdot$, O , $\text{RO}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$. Reacțiile de oxidare implică transferul de oxigen:



Procesul de oxidare poate decurge și prin aditi\u0103a unor specii ca de exemplu $\text{HO}\cdot$ la molecula de SO_2 cu formarea unei specii reactive care poate reac\u021biona apoi cu oxigen, oxizi de azot sau cu alte specii form\u0102nd sulfat\u0163i, al\u021bi compu\u021bi cu sulf sau compu\u021bi cu azot:



De notat c\u0103 nivelul normal, \u00eentr-o atmosfer\u0103 curat\u0103 este de $3 \cdot 10^6$ radicali $\text{HO}\cdot/\text{cm}^3$ dar acest nivel este mult mai mare \u00eentr-o atmosfer\u0103 \u00een care s-a format smog. \u00cEn afar\u0103 de aditi\u0103a la SO_2 , radicalul $\text{HO}\cdot$ reac\u021bioneaz\u0103 rapid \u0219i cu hidrogenul sulfurat prezent \u00een atmosfer\u0103. Drept urmare, timpul normal de via\u021b\u0103 de $\frac{1}{2}$ zi a H_2S \u00een atmosfer\u0103 devine mult mai scurt \u00een prezen\u021ba smogului fotochimic.

\u00cEn atmosfera cu smog au loc o serie de reac\u021bii prin care se formeaz\u0103 nitrat\u0163i anorganici sau acid nitric:



respectiv, \u00een continuare prin reac\u021bie cu amoniacul atmosferic se formeaz\u0103 nitrat\u0163i:



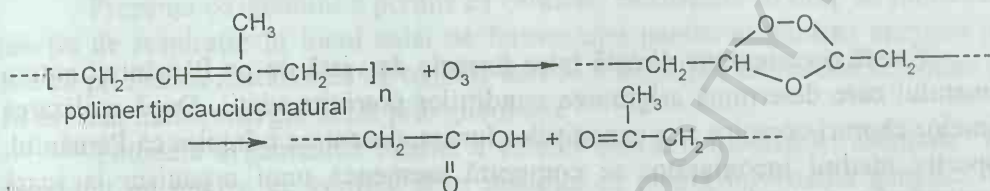
\u00cEn plus fa\u021b\u0103 de efectele adverse asupra plantelor \u0219i animalelor, acidul azotic \u0219i nitrat\u0163ii produc probleme serioase de coroziune. Contactele, releele electrice sunt foarte sensibile la coroziunea indus\u0103 de nitrat\u0163i.

Efectele d\u0103un\u0103toare ale smogului se manifest\u0103 \u00een principal prin urm\u0103toarele:

- pericliteaz\u0103 s\u0103n\u0103tatea \u0219i confortul uman;
- atac\u0103 \u0219i distruge unele materiale;
- ac\u021bioneaz\u0103 asupra atmosferei;
- toxicitate fa\u021b\u0103 de plante.

Efectele exacte, măsurabile, ale gradului de afectare a sănătății umane prin expunere la acțiunea smogului nu sunt cunoscute deși au fost demonstrate efecte adverse. De exemplu, ozonul la concentrații de 0,15 ppm cauzează tuse, constricția bronhiilor, iritații ale mucoaselor. Peroxiacil nitrații și alchidele prezente în smog au efect iritant la nivelul ochilor.

Dintre materialele afectate puternic de către componenții smogului menționăm cauciucul. Acesta are o mare afinitate pentru ozon care îl atacă, îl scindează și îl îmbătrânește. Reacția de bază este următoarea:



Efectul dăunător al smogului asupra plantelor se datorează în special oxidanților prezenți în acestea, reprezentați de către ozon, PAN, oxizi de azot. Dintre aceștia cel mai toxic față de plante este PAN care atacă frunzele tinere cauzând îmbrunarea și glazurarea suprafeței acestora. Este dăunătoare pentru vegetație o expunere de câteva ore la un nivel de numai 0,02-0,05 ppm PAN. Sunt sensibile în special grupările --SH din proteinele diferitelor organisme care sunt oxidate sau acetilate de către compușii de tip PAN. Din fericire nivelul la care este prezent în smog PAN-ul este relativ jos. Oxidul de azot este prezent în concentrații mai mari în condiții de smog dar față de plante concentrația sa este relativ scăzută, pentru a se manifesta o toxicitate remarcabilă.

În smogul fotochimic sunt prezenți, în concentrații scăzute alchil hidroperoxizii ce provin din catene hidrocarbonate scurte. Este posibil ca aceste specii să oxideze bazele azotate din acizii ADN cauzând efecte genetice adverse.

5.8. PERICLITAREA ATMOSFEREI GLOBALE

5.8.1. Modificarea climatului și efectele antropogene

În definiția ecosistemului natural s-a arătat că el este format din două mari compartimente inseparabile:

- o parte vie, totalitatea ființelor dintr-un ecosistem sau **biota**;
- o parte lipsită de viață, **abiota**, mediul fizic de trai, în mare parte biotopul.

Mediul înconjurător natural reprezintă acea parte a ecosferei (**biosferei**) a cărei existență nu este condiționată de activitățile omului. Mediul înconjurător natural este constituit din elemente ale litosferei, hidrosferei, atmosferei și

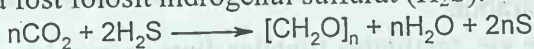
biosferei. Factorii abiotici proprii mediului înconjurător lipsit de viață ce acționează asupra tuturor ființelor vii din mediu sunt:

- **factori de ordin fizic** ca temperatura aerului, apei și solului, presiunea atmosferică și cea a apei din lacuri, mări și oceane, radiațiile electromagnetice, radiațiile ionizante, undele sonore și seismice;
- **factori de ordin chimic:** compoziția în gaze a aerului, compușii chimici dizolvați în apele dulci și marine, compușii chimici prezenți în roci, subsol și sol.

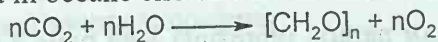
Există o conexiune directă între formele de viață de pe Pământ și natura climatului care determină asigurarea condițiilor potrivite vieții. După realizarea primelor zboruri cosmice și a expedițiilor lunare, omenirea a înțeles că Pământul, respectiv mediul înconjurător se comportă asemenea unui organism la scară planetară și raportat la durata timpului geologic (**Teoria Gaia** ca o biografie a **Pământului nostru viu**, Lovelack 1968, 1995, Schneider 1993 susține că balanța O_2/CO_2 din atmosferă constituită și susținută de către organisme determină și menține climatul Pământului și celelalte condiții ale mediului).

Încă de la apariția primelor forme de viață de pe Pământ, în urmă cu aproximativ 3,5 miliarde ani atmosfera a fost influențată de procesele metabolice proprii organismelor vii și era complet diferită de atmosfera zilelor noastre.

Înainte cu două milioane de ani **atmosfera terestră era reducătoare** și consta în principal din amoniac, azot și probabil dioxid de carbon cu mici cantități de hidrogen, oxid de carbon, metan, vapori de apă, **fără oxigen elementar**. Aceste gaze ca și apa mărilor și oceanelor au fost bombardate intens de radiațiile ultraviolete scindatoare de legături. Acestea, împreună cu fulgerele și radiațiile provenind de la radionuclizi au asigurat energia necesară producerii unor reacții chimice în urma cărora au rezultat molecule relativ complicate, inclusiv hidrați de carbon și aminoacizi. Din acest amestec chimic complex au evoluat moleculele vieții. Inițial, aceste forme primitive de viață își asigurau energia necesară vieții din fermentația materiei organice formate prin procese chimice și fotochimice sau eventual și-au câștigat capacitatea de a produce materie organică $[CH_2O]$ prin fotosinteză. Bacteriile înzestrate de natură cu posibilitatea de fotosinteză, derivate din cele heterotrofe, transformă dioxidul de carbon atmosferic în molecule organice folosind energia luminoasă. Inițial, drept donor de hidrogen a fost folosit hidrogenul sulfurat (H_2S):

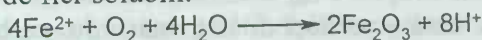


Apoi algele albastre-verzui, apărute între timp, au putut utiliza apa existentă din abundență în oceane eliberând în atmosferă oxigen:



Eliberarea de oxigen a însemnat o schimbare majoră pe suprafața pământului. Oxigenul produs inițial a fost probabil toxic pentru formele primitive de viață care nu au reușit să reziste, să se adapteze la atmosfera bogată în acest

gaz reactiv. O mare parte din oxigenul apărut prin reacție cu ionii Fe(III) a fost transformată în oxizi de fier solubili:



Probabil s-au format sisteme enzimactice care au dat posibilitatea organismelor de a media reacții între oxigenul nefolositor și materia organică oxidabilă din mări și oceane. Ulterior acest oxigen a fost folosit de către organisme pentru a-și asigura energia pentru respirație (mecanism de obținere a energiei, propriu organismelor nefotosintetizante).

Prezența oxigenului a permis ca celulele, modificate în timp să folosească reacția de respirație în locul celei de fermentație pentru asigurarea energiei (se știe că prin calea metabolică de oxidare aerobă a hidraților de carbon se obține de 18 ori mai multă energie decât prin glicoliză).

Totodată organizarea internă a celulei a suferit modificări esențiale. S-a dezvoltat un nucleu ce conține acizi nucleici ce poartă informația genetică, au apărut organelle celulare, fiecare cu un rol distinct. Noile celule, *eucariote*, au evoluat și ele de la organisme unicelulare la organismele pluricelulare, la plantele verzi și la organisme ce folosesc atât respirația cât și fotosinteza. Eucariotele heterotrofe au evoluat pe linia **pești-insecte-animale**.

În timp, acumularea oxigenului în atmosferă a asigurat formarea treptată a unui strat de ozon în stratosferă (între 15 și 50 km deasupra suprafeței Terrei). Ozonul este un foarte bun absorbant al radiației UV dăunătoare anumitor organisme actuale. Cum nivelul radiației UV ce atinge suprafața Pământului a devenit tot mai coborât, pe măsura creșterii conținutului de oxigen, anumite microorganisme au început să colonizeze zone de la interfața apă-atmosferă-pământ. Datorită noilor condiții create nu mai era necesar stratul protector de apă, absorbant al luminii ultraviolete ceea ce a contribuit la evoluția organismelor și înmulțirea lor.

Apariția și dezvoltarea vieții a modificat esențial și compoziția atmosferei. Astfel, astăzi, azotul în concentrație de 78% și oxigenul cu 21% sunt elementele majore ale atmosferei. Restul *vechilor componenți ai atmosferei „primare”* sunt: CO₂-338 ppm (sau 1 mg/kg), H₂-0,5 ppm, CH₄-1,5 ppm și CO-0,1 ppm. Prin aceste schimbări, Pământul a devenit mult mai ospitalier pentru viețuitoare.

O reanalizare a mediului înconjurător natural evidențiază faptul că pe măsura dezvoltării și avansării societății umane, omul prin activitățile sale a produs modificări importante în cea de a „cincea sferă a mediului”, în atmosferă. Observațiile efectuate din Cosmos au arătat că mediul înconjurător natural de pe pământ se află într-o regresie ecologică alarmantă. Proporția mediului înconjurător natural de pe planeta noastră a scăzut cu 75% din suprafața uscatului și se află într-o continuă micșorare. Reamintim că principalele activități umane cu efecte asupra atmosferei sunt:

- activitățile industriale care emit o mare varietate de poluanți atmosferici ce includ SO₂, particule materiale, hidrocarburi

fotochimic reactive, clorofluorocarburi, substanțe anorganice, ca de exemplu metalele grele;

- arderea unor cantități foarte mari de cărbuni fosili care pot introduce în atmosferă CO_2 , CO , SO_2 , NO_x , hidrocarburi, inclusiv metan, particule de funingine, hidrocarburi policiclice aromatice, particule de cenușă;
- mijloacele de transport care emit CO_2 , CO , NO_x , hidrocarburi reactive fotochimic (formatoare de smog), hidrocarburi aromatice policiclice;
- deșertificarea prin despăduriri, prin desecarea mlaștinilor eutrofe;
- arderea biomasei și vegetației, inclusiv a pădurilor tropicale și subtropicale, a ierburilor din savane, arderi producătoare de CO_2 , CO , NO_x , particule de funingine, hidrocarburi aromatice policiclice;
- agricultura intensivă și creșterea animalelor care produc metan (din tractul gastrointestinal al animalelor domestice și din culturile de orez în soluri anaerobe scufundate în apă) și N_2O (din bacteriile denitrificatoare din solurile tratate cu îngrășăminte cu azot).

Aceste tipuri de activități alterează în mod semnificativ atmosfera modificând în special compoziția constituenților săi minori și a gazelor prezente în urme. Efectele majore sunt:

- creșterea acidității în atmosferă;
- formare de poluanți oxidanți localizați în zona joasă a troposferei (responsabili de apariția smogului fotochimic);
- nivele ridicate de gaze ce absorb radiațiile infraroșii (*greenhouse gases*, gazele cu efect de seră);
- subțierea stratului de ozon filtrator de radiații ultraviolete din stratosferă;
- creșterea coroziunii materialelor indusă de către poluanții atmosferici;
- modificări ale climatului global (sunt cunoscute modificările produse la scară globală, de exemplu de către fenomenul El Niño). Schimbarea climei reprezintă o amenințare actuală și mai ales potențială foarte serioasă și se datorează intervenției crescânde a omului în ciclurile biogeochimice și în ciclurile hidrologice.

5.8.2. Încălzirea globală

Activitățile umane se intensifică odată cu creșterea populației. Populația umană crește anual cu 1,7% iar prin comparație, CO_2 din atmosferă crește anual cu 0,5%, metanul cu 0,9%, oxizii de azot cu 0,25% iar clorofluorocarbonii cresc

anual cu 4,0%. Gazele care se acumulează în atmosferă, altele decât vaporii de apă, în primul rând CO_2 , duc la încălzirea globală prin efectul de seră pe care îl provoacă. Aceste gaze permit energiei radiațiilor solare să pătrundă în pământ reabsorbind apoi radiațiile infraroșii emenate de acestea (în special CO_2 și CH_4). Nivelul gazelor de seră a crescut foarte mult în ultimele decenii și din nefericire este în continuă creștere. Decada anilor 1980 a fost record în ceea ce privește temperatura din mediu și a continuat culminând în decada următoare cu anul 1998. Ca rezultat al încălzirii globale cu $2,5^\circ\text{C}$ din 1940-2000, în februarie-martie 2002 o masă de gheață, mai mare decât statul Rhode Island s-a desprins din calota glacială a Antarcticii. Dacă ritmul topirii calotelor polare nu reprezintă (încă) un pericol iminent, în perspectivă, în viziunea multor cercetători, rezultatul încălzirii globale ar fi catastrofal și ar determina o creștere probabilă a nivelului mărilor și oceanelor cu 5-10 m.

5.8.3. Dioxidul de carbon atmosferic

Deși nivelul dioxidului de carbon în aer este de numai 370 ppm (0,037%), el constituie specia „nepoluantă” din atmosferă care stârnește cel mai mare interes. Dioxidul de carbon alături de vaporii de apă și de metan este principalul responsabil de absorbția energiei infraroșii (căldurii) emise de pământ și astfel „reradiată” înapoi la suprafața pământului. Există numeroase evidențe care sugerează faptul că modificări în nivelul dioxidului de carbon atmosferic pot altera substanțial climatul global prin efectul de seră. Măsurarea nivelului dioxidului de carbon în emisfera nordică pe o perioadă de aproape 50 de ani (fig. 5.14) arată o creștere anuală a concentrației de CO_2 din atmosferă de aproximativ 1 ppm.

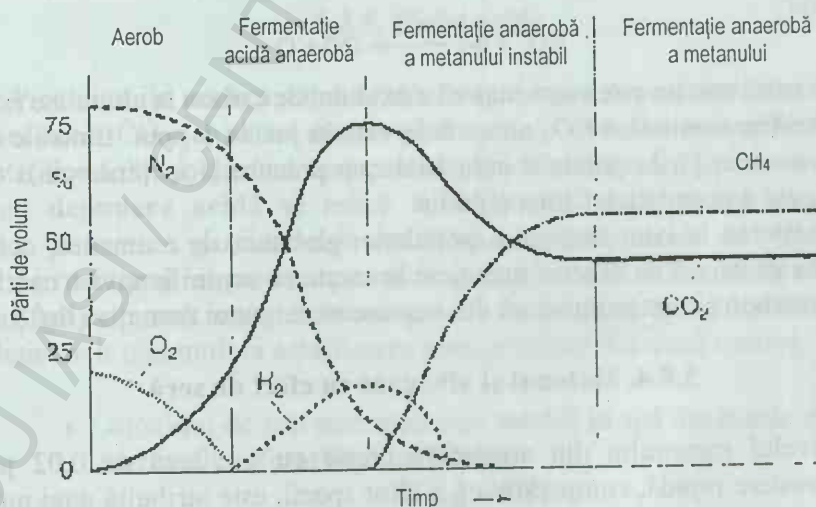
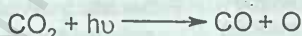


Fig. 5.14. Evoluția în timp a gazelor eliberate din depunerile de gunoi menajer

Așa cum s-a menționat anterior (subcapitolul 4.1) principalul factor ce determină creșterea nivelului de CO_2 în atmosferă îl constituie arderea cărbunilor fosili. La aceste emisii se adaugă eliberarea de dioxid de carbon prin biodegradarea biomasei, ca și asimilarea CO_2 prin fotosinteză ca factor important ce determină nivelele totale ale CO_2 în atmosferă. Rolul fotosintezei este ilustrat și în figura 4.1 prin variația ciclică, sezonieră a nivelului CO_2 . Valorile maxime se înregistrează în luna aprilie iar valorile minime la sfârșitul lui septembrie sau în luna octombrie. Aceste oscilații se datorează pulsului propriu procesului de fotosinteză influențat puternic de către păduri în cazul latitudinii medii. Pădurile au influență mult mai mare decât orice alt tip de vegetație deoarece în cazul pădurilor, al copacilor, fotosinteza este mult mai intensă. Mai mult, pădurile depozitează cantități mari de carbon ușor oxidabil, aflat sub formă de lemn și humus. Printre acestea, pădurile influențează mult conținutul de CO_2 atmosferic. Astfel, în timpul verii, copacii pădurilor asigură un nivel ridicat al procesului de fotosinteză care reduce în mod remarcabil nivelul dioxidului de carbon atmosferic. În timpul iernii, metabolismul biotei, ca de exemplu descompunerea bacteriană a humusului, eliberează cantități semnificative de CO_2 .

Analiza actualului trend a dus la concluzia că nivelul global al dioxidului de carbon din atmosferă se va dubla față de nivelul său din perioada preindustrială ceea ce va determina o încălzire la suprafața pământului cu $1,5-4,5^\circ\text{C}$. O astfel de încălzire poate avea un potențial de modificare ireversibilă a mediului mai mare decât orice dezastru rapid cum ar fi un război nuclear sau impactul cu un asteroid.

Din punct de vedere chimic și fotochimic, dioxidul de carbon este o specie nesemnificativă datorită reactivității reduse. Singura reacție semnificativă ce o dă constă în fotodisocierea sa în stratosferă sub acțiunea radiațiilor solare ultraviolete:



Această reacție este sursa majoră a oxidului de carbon la altitudine ridicată.

Creșterea anuală a CO_2 atmosferic este în jur de 1 ppm. Emisiile de CO_2 sunt mai mari în țările puternic industrializate precum și în țările cu o creștere spectaculoasă a populației, China și India.

Creșterea în ritm susținut a populației globului, de asemenea, contribuie prin cantitatea uriașă de deșeuri menajere la creșterea semnificativă a cantității de dioxid de carbon și metan eliberată din depozite de gunoi menajer (fig. 5.13).

5.8.4. Metanul și alte gaze cu efect de seră

Nivelul metanului din atmosferă crește cu o viteză de 0,02 ppm/an. Această creștere rapidă, comparativ cu a altor specii, este atribuită unui număr de factori care se datorează activității umane. În tabelul 5.3 este prezentat comparativ nivelul emisiilor antropogene de gaze cu efect de seră. Dintre acestea fac parte scăpările de gaze naturale, emisiile de gaz metan ce însoțesc extragerea

cărbunilor, recuperarea petrolului. De asemenea, se degajă cantități apreciable prin arderea savanelor și pădurilor tropicale.

Tabelul 5.3.

Emisiile antropogene de gaze cu efect de seră

Gaz	Conținut în părți volum în		Creștere anuală
	1850	1998	
CO ₂	~ 280 ppm	365 ppm	1,5 ppm
CH ₄	~ 700 ppb	1745 ppb	7,0 ppb
N ₂ O	~ 270 ppb	314 ppb	0,8 ppb
CFCl ₃	0 ppt	268 ppt	1,4 ppt
CF ₄	40 ppt	80 ppt	1 ppt

Dintre sursele biogene directe, producătoare de metan, amintim degradarea bacteriană a materiei organice în culturile de orez, în gunoarele municipale, metanul rezultat sub acțiunea bacteriilor din tractul digestiv al rumegătoarelor.

În paralel cu acțiunea sa de gaz de seră, metanul are un efect semnificativ în chimia atmosferei:

- produce CO ca produs intermediar de oxidare;
- influențează concentrația atmosferică a HO₂ și O₃;
- în stratosferă produce H₂ și H₂O;
- în stratosferă acționează îndepărtând clorul distrugător al stratului de ozon.

5.8.5. Ploile acide

Precipitațiile acide a căror aciditate se datorează prezenței unor acizi mai puternici decât CO₂ (aq) sunt numite **ploi acide**. Termenul este aplicabil tuturor precipitațiilor acide incluzând ceața, roua, zăpada și lapovița. În sens mai general termenul **depunere acidă** se referă la depunerea pe suprafața pământului a soluțiilor de acizi, a gazelor acide (ca SO₂), a sărurilor acide ca NH₄HSO₄. De aici au derivat termenii precipitație acidă și depozit acid uscat. Deci, nivelul CO₂ în atmosferă este mult mai ridicat comparativ cu dioxidul de sulf, acesta din urmă contribuie mult mai mult la acidificarea precipitațiilor din două motive:

- dioxidul de sulf este mult mai solubil în apă decât este dioxidul de carbon; conform legii lui Henry:

$$[X_{(aq)}] = KP_x$$

unde $[X_{(aq)}]$ – concentrația gazului în apă;

P_x – presiunea parțială a gazului;

K – constanta lui Henry pentru fiecare gaz la o temperatură specificată.

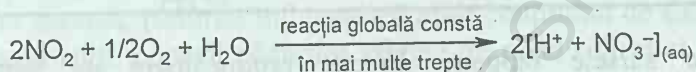
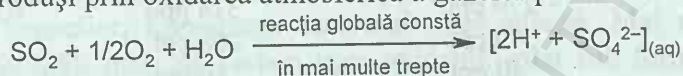
Valoarea constantei K este 1,2 mol/L pentru SO_2 și de numai $3,38 \cdot 10^{-2}$ mol/L pentru CO_2 .

- valoarea constantei de aciditate K_{a1} pentru SO_2 (aq):



K_{a1} = este mai mare cu mult decât cu patru ordine de magnitudine decât valoarea K_{a1} pentru CO_2 (aq) de $4,45 \cdot 10^{-7}$ mol/L.

Deși ploile acide pot avea ca origine emisia directă a acizilor tari, gazoși pentru HCl sau ca ceață, pentru acidul sulfuric, mulți dintre poluanții secundari ai aerului sunt produși prin oxidarea atmosferică a gazelor precursorare:



Poluanții atmosferici acizi se combină în parte cu sărurile unor acizi mai slabi sau mai volatili, aflați în atmosferă, formând săruri noi. Cea mai mare parte a acizilor va rămâne însă sub forma H (adică acid). Dintre ionii din apa de ploaie 50% sunt ioni de hidrogen iar printre anioni predomină ionul sulfat, urmat de ionul azotat (tabel 5.4). Ionul clor are o pondere de numai 16%. În schimb, în aerosoli predomină ionul de amoniu respectiv anionul sulfat.

Rezultă deci că apa de ploaie duce în sol o cantitate importantă de ioni de hidrogen și ioni de sulfat, adică de acid sulfuric.

Tabelul 5.4

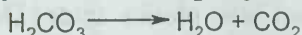
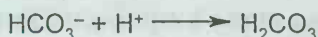
Valori tipice pentru concentrația ionilor în precipitate acide cu $\text{pH} = 4,25$

Cation	Concentrație (eq/L · 10 ⁶)	Anion	Concentrație (eq/L · 10 ⁵)
H ⁺	56	SO ₄ ²⁻	51
NH ₄ ⁺	10	NO ₃ ⁻	20
Ca ²⁺	7	Cl ⁻	12
Na ⁺	5		total 83
Mg ²⁺	3		
K ⁺	2		
	total 83		

S-a constatat că efectul direct al ploilor acide și al dioxidului de sulf asupra frunzișului plantelor este minim la rășinoase, dar poate duce la uscarea frunzelor la foioase care au mai multe stomate pe unitatea de suprafață. Totuși, cauza cea mai importantă a uscării pădurilor o constituie acidularea solului. Apa de ploaie, bogată în ioni de hidrogen pătrunde în sol unde este neutralizată de sistemele tampon ale solului.

Principalele sisteme tampon ale solului sunt următoarele:

- **sistemul carbonat de calciu – bicarbonat de calciu – acid carbonic** care reacționează cu ionii H^+ astfel:



Acest sistem funcționează între $pH = 8,6 - 6,2$. După consumarea calcarului din sol, pH -ul scade la 6,2.

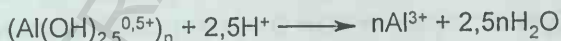
- **sistemul aluminosilicaților**, sistem care sub acțiunea ionilor de hidrogen eliberează ioni de calciu; acest sistem funcționează între $pH = 6,2$ și 5. Un exemplu de funcționare al acestui sistem îl constituie transformarea feldspaților în caolinit:



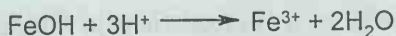
- **sistemul schimbătorilor de ioni** funcționează între $pH = 5$ și 4,2; sistemul se bazează pe proprietatea de schimbători de ioni a argilelor cu conținut de hidroxid de aluminiu:



- **sistemul aluminiului**, sistem tampon ce funcționează între $pH = 4,2$ și 3, conduce la eliberarea ionilor de Al^{3+} :



- **sistemul fierului** duce la eliberarea ionilor de Fe^{3+} concomitent cu scăderea pH -ului sub valoarea 3:



Unele dintre aceste sisteme tampon au efecte distructive. Ionii Al^{3+} și Fe^{3+} sunt toxici pentru plante, deci creșterea concentrației acestor ioni în plante duce la îngălbenirea și căderea frunzelor. Întâi cad frunzele mai tinere al căror metabolism este mai intens. În paralel se produce și o scădere a puterii de rezistență a plantelor față de dăunători. Deoarece frunza copacilor din păduri este subțire, deci și sistemele tampon prezente au o capacitate mai mică, copacii sunt foarte sensibili la aceste metale toxice.

S-a demonstrat că pH -ul solului are efect direct asupra creșterii vegetației în păduri. Astfel, înălțimea copacilor ca și coroana acestora scad odată cu scăderea pH -ului de la aproximativ 8,6 până la sub 3. Se constată o reducere rapidă a dezvoltării rădăcinilor la un pH mai mic decât 5. Datorită sistemelor tampon, această „moarte treptată” a pădurilor sub efectul ploilor acide devine vizibilă doar după ani de zile când orice intervenție devine tardivă. Primele efecte

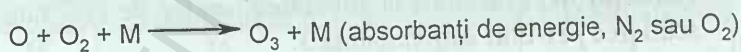
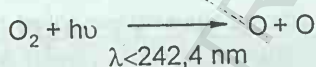
devin vizibile acolo unde solul este sărac în calcar (pădurile din Peninsula Scandinavă), calcar care este cel mai important agent de neutralizare.

În apele lacurilor de apă dulce acționează mai ales sistemul tampon bicarbonat de calciu/acid carbonic. Dacă fundul lacurilor este bogat în calcar (lacurile europene), apa acestora va conține o cantitate mai mare de bicarbonat de calciu și va rezista mai bine ploilor acide. Dimpotrivă, dacă fundul lacurilor este de tip granitic (lacurile din Peninsula Scandinavă) capacitatea de tamponare a apei este foarte mică.

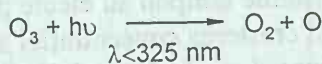
Apa acidă are un potențial de solubilizare mai mare, deci poate dizolva și transporta diverse toxine insolubile în apa necontaminată. Astfel, la indienii canadieni în a căror hrană peștele ocupă un loc important, s-a evidențiat un conținut mult mai ridicat de mercur în sânge și în păr; mercurul este adus în ocean și în lacuri de pe terenurile învecinate apelor acide. Din aceste motive legislația sanitară din unele țări recomandă ca femeile gravide și mamele care alăptează să nu consume pește de apă dulce.

5.9. DISTRUGEREA STRATULUI DE OZON

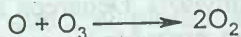
Așa cum s-a prezentat în subcapitolul 4.3.7 stratul de ozon stratosferic servește ca scut pentru absorbția radiațiilor ultraviolete periculoase din stratosferă protejând prin aceasta viața de pe întregul Pământ de efectele acestor radiații prezente în cantități excesive. Cele două reacții prin care se formează ozonul stratosferic sunt următoarele:



iar distrugerea ozonului se realizează fie prin fotodisociere:

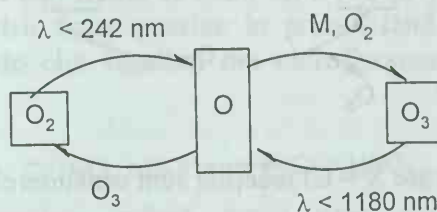


sau printr-o serie de reacții ale căror rezultat net este următorul:



Concentrația ozonului în stratosferă este de fapt o concentrație de echilibru, rezultată din balanța dintre producerea ozonului și distrugerea sa conform reacțiilor de mai sus. Zilnic se formează, respectiv se distrug în jur de 350 000 tone de ozon. Niciodată ozonul însuși nu reprezintă decât o fracțiune mică în totalul de gaze din stratul de ozon. De fapt, dacă tot ozonul atmosferic s-ar găsi într-un strat la 273 K și 1 atm, acest strat ar avea o grosime de numai 3 mm.

Acest ciclu al formării și distrugerii ozonului în atmosfera înaltă este cunoscut drept *Ciclu Chapman Sidney* (1930).



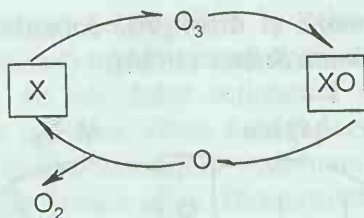
Ozonul absoarbe foarte puternic radiațiile ultraviolete din regiunea 220-330 nm. Din acest motiv ozonul este un filtru protector împotriva radiațiilor UV-B periculoase, cu λ între 290-320 nm (radiațiile UV-A cu λ între 320-400 nm sunt relativ mai puțin periculoase iar radiațiile UV-C cu $\lambda < 290 \text{ nm}$ nu pătrund în troposferă).

Prin absorbția radiațiilor electromagnetice, UV-B, acestea sunt transformate în stratosferă în căldură fiind astfel responsabile de maximum de temperatură întâlnit la hotarul dintre stratosferă și mezosferă la o altitudine de aproximativ 50 km.

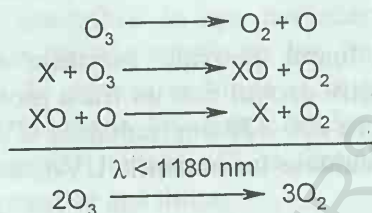
Creșterea intensității nivelului la sol al radiației ultraviolete cauzată de distrugerea ozonului stratosferic poate avea consecințe multiple. Unul dintre efectele majore se manifestă asupra plantelor inclusiv asupra cerealelor folosite pentru hrană. Distrugerea plantelor microscopice care sunt baza lanțului alimentar oceanic (fitoplancton) ca și afectarea producției de pește poate reduce sever productivitatea mărilor. În același timp, influențând nefavorabil fotosinteza plantelor terestre este afectată direct producția primară și, în consecință, producția de alimente.

Expunerea prelungită la radiații ultraviolete de intensitate ridicată poate cauza, de asemenea, o creștere a incidenței cataractelor și o slăbire generală a sistemului imunitar al organismului. Efectul periculos, raportat cel mai mult ca fiind produs la om îl constituie incidența tot mai mare a cancerului de piele la indivizii expuși la acțiunea radiațiilor ultraviolete. Aceasta deoarece radiația UV-B este absorbită de către AND-ul celular. În urma unei reacții fotochimice, funcționarea AND-ului celular este alterată, astfel că se produce o translație greșită a codului genetic în timpul diviziunii celulare. Această diviziune celulară necontrolată poate conduce la apariția cancerului de piele.

În ceea ce privește degradarea catalitică a ozonului, aceasta poate avea loc sub acțiunea atomilor de clor, a moleculelor de NO, a radicalilor hidroxil (X):



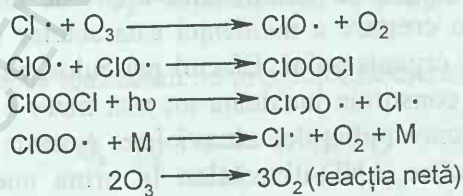
Pentru cazul în care $X = \text{Cl}$ reacțiile sunt următoarele:



„Marele vinovat” în depleția stratului de ozon sunt compuși clorofluorocarbonici (CFC) cunoscuți ca Freoni, compuși volatili dar persistenți folosiți și eliberați în atmosferă în cantități foarte mari în ultimele decenii ale secolului 20. Așa cum s-a discutat în secțiunea 5.6.5, sub acțiunea radiației ultraviolete are loc disocierea fotochimică a CFC cu formarea unui atom liber de clor:



Odată format, atomul de clor inițiază reacția cu ozonul stratosferic și apoi o întreagă cascadă de reacții radicalice al căror rezultat net este distrugerea a câtorva mii de molecule de ozon de către un singur atom liber de clor format:



Prima distrugere evidentă a stratului de ozon, în proporție de aproape 40%, numită „gaura de ozon a Antarcticii” a fost observată în anul 1985. Cauza producerii acestui fenomen este în strânsă legătură cu efectul dioxidului de azot implicat normal în limitarea acțiunii distrugătoare a clorului asupra stratului de ozon prin reacția:

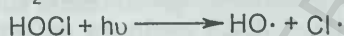


În timpul iernii în regiunile polare, în special în Antarctica, la temperaturi sub -70°C , oxizii de azot gazoși, NO_x sunt îndepărtați odată cu apa prin înghețare. Se formează fie cristale de gheață, fie aerosoli formați dintr-un amestec

terțiar lichid, super răcit alcătuit din HNO_3 , H_2SO_4 și H_2O în care clorul, ce își are originea în clorofluorocarboni, este legat sub formă de ClONO_2 și HCl , iar în norii polari stratosferici sub formă de compuși ca ClONO_2 și $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Prin reacția acidului clorhidric (care provine în primul rând din reacția metanului stratosferic cu atomi de clor rezultați din clorofluorocarboni) cu ClONO_2 se eliberează:



Astfel în atmosfera polară apare clor molecular. În condițiile caracteristice, temperatura joasă și lumina polară care predomină primăvara în stratosfera joasă deasupra Antarcticii, clorul rezultat ca și acidul hipocloros format prin reacția clorului cu apa suferă reacții de fotodisociere:



Din cele două procese de fotodisociere rezultă atomi de clor liberi care inițiază reacțiile în lanț prezentate mai sus și care conduc la distrugerea ozonului. În lunile de iarnă, în absența luminii, Cl_2 și HOCl se acumulează în regiunea stratosferei din Antarctica, iar la sosirea primăverii activitatea fotochimică a acestora se declanșează exploziv determinând formarea găurii de ozon.

Pentru a evita efectul distructiv asupra păturii de ozon a clorofluorocarbonilor, aceștia sunt înlocuiți (vezi prevederile pentru 2004 a Protocolului de la Montreal ratificat de către 150 de țări) cu **hidrohaloalcani**, compuși care conțin cel puțin un atom de hidrogen ca de exemplu:

HCFC-23 (CHClF_2), HCFC-123 (CHCl_2CF_3).....HFC-134a (CH_2FCF_3).....HFC-152a (CH_3CHF_2)

Acești compuși au un potențial redus de distrugere a stratului de ozon care este corelat cu un timp de viață scurt în stratosferă. Cu alte cuvinte, acești compuși sunt distruși în troposferă înainte de a migra în stratosferă.

NOȚIUNI DE CHIMIE TOXICOLOGICĂ

Un toxic sau o otravă este o substanță care este periculoasă pentru organisme datorită efectelor sale asupra țesuturilor, organelor sau proceselor biologice. Cele mai multe toxice sunt străine de corpurile indivizilor care sunt afectați și au tendința de a avea afinitate pentru lipide. Din acest motiv au tendința de a traversa membranele celulare lipidice intrând în celule și atingând astfel nivelul toxic în celule. Pătrunse în organism pe diferite căi, substanțele toxice produc alterări structurale și funcționale la diferite niveluri de organizare ale materiei vii, alterări care se exprimă printr-o stare patologică. În multe cazuri toxicele sunt metabolizate formând specii active care cauzează pericolul. Noțiunea „toxic” este mai largă decât noțiunea de otravă în sensul că acțiunea toxicului se produce fără o intenție din partea subiectului. Noțiunea de toxic include orice factor care are tendința să rupă echilibrul dintre individ și mediul înconjurător indiferent de natura acestui factor, fizică sau chimică. Opusă noțiunii de toxic este noțiunea de medicament ca „orice factor” capabil să readucă la nivel normal starea de sănătate perturbată.

Nu trebuie uitate relațiile dintre toxic și mediul înconjurător. Din acest motiv trebuie eliminat sau măcar controlat ceea ce este dăunător în mediul înconjurător pentru organismul uman fără a crea pe cât posibil un dezechilibru ecologic.

Aceste considerații au impus dezvoltarea unei ramuri a științei, **toxicologia**, care pe plan practic își propune să amelioreze calitatea vieții umane iar pe plan teoretic să modifice comportamentul unei celule (protozoar, bacterie sau chiar receptor fiziologic afectat) fără a influența alte celule sau receptori fiziologici.

Toxicele la care subiecții sunt expuși în mediu înconjurător sau în mediul ocupațional pot apare în diferite forme:

- formă gazoasă, formă sub care toxicele sunt inhalate ca de exemplu oxidul de carbon;
- formă de vapori în cazul materialelor în fază gazoasă care au fost evaporate sau sublimite din lichide sau solide;
- formă de praf; apar particulele solide respirabile produse prin pulverizarea solidelor;
- formă de fum, abur, particule solide rezultate prin condensarea vaporilor adeseori de metale sau oxizi metalici;
- formă de ceață alcătuită din picături lichide.

De multe ori substanțele toxice se află în soluție sau amestecate cu alte substanțe. O substanță cu care este asociat un toxic (solventul de dizolvare sau mediul solid în care este dispersat) se numește matrice (**matrix**, substanță de bază). La rândul său, această matrice poate avea un efect puternic asupra toxicității toxicului.

Un toxic odată intrat într-un organism din lumea vegetală sau animală, există numeroase variabile care influențează acțiunea acestuia. În primul rând este doza în care acesta a pătruns. Un alt factor îl constituie **concentrația toxică** care poate varia de la substanța pură la soluție foarte diluată dar cu înalt potențial toxic. Sunt importante atât **durata de expunere/incident** ca și **frecvența de expunere**. Toxicitatea asupra organismelor mai este influențată de **viteza de expunere** și perioada totală de expunere a organismului ca și de **locul de atac** al toxicului și **calea urmată în organism**.

O clasificare a toxicelor este posibilă și pe baza efectelor observate în urma expunerii organismelor la acțiunea lor, și anume:

- expunere acută/cronică;
- expunere locală/sistemică.

Astfel, expunerea **locală acută** se produce într-o situație specifică pentru o perioadă de la câteva secunde la câteva ore și poate afecta locul expus, în special pielea, ochii sau mucoasele membranare. Aceleași părți ale corpului pot fi afectate și de expunerea **locală cronică** pentru care intervalul de timp poate ajunge chiar și la câțiva ani. Expunerea **acută sistemică** este o expunere rapidă sau o expunere la o singură doză și se produce când toxicul intră în organism fie prin ingestie, fie prin inhalare și afectează organe, ca de exemplu ficatul, care sunt îndepărtate de centrul de intrare. Expunerea **cronică sistemică** diferă prin faptul că este o expunere care se produce pentru o perioadă prelungită de timp.

În vederea discutării centrelor de expunere către toxice este util a se lua în considerare căile majore de nitrare și suprafețele expuse, distribuția și eliminarea toxicelor din organism, expuse în figura 6.1. **Căile majore** a expunerii toxicelor din organism, expuse în figura 6.1. **Căile majore** a expunerii accidentale sau intenționate la toxice a oamenilor și animalelor sunt pielea (calea percutanată sau dermică), plămânii (calea de inhalare, respirația pulmonară) și gura (calea orală). **Căile minore** de pătrundere a toxicelor sunt calea rectală, vaginală și parenterală (intravenoasă sau intramusculară), cale folosită de altfel curent pentru administrarea medicamentelor sau a substanțelor toxice în testele de activitate pe subiecți. Dintre căile minore, calea dermică este cel mai dificil de cuantificat. Acest lucru este deosebit de important în cazul copiilor care prin activitățile lor, în special cele nesupravegheate, ajung în contact cu substanțe murdare, contaminante, pesticide, chimicale de uz gospodăresc și alți poluanți din mediu. În plus, pielea copiilor este relativ mult mai permeabilă față de substanțele toxice crescând astfel riscul la contaminare prin expunere dermică.

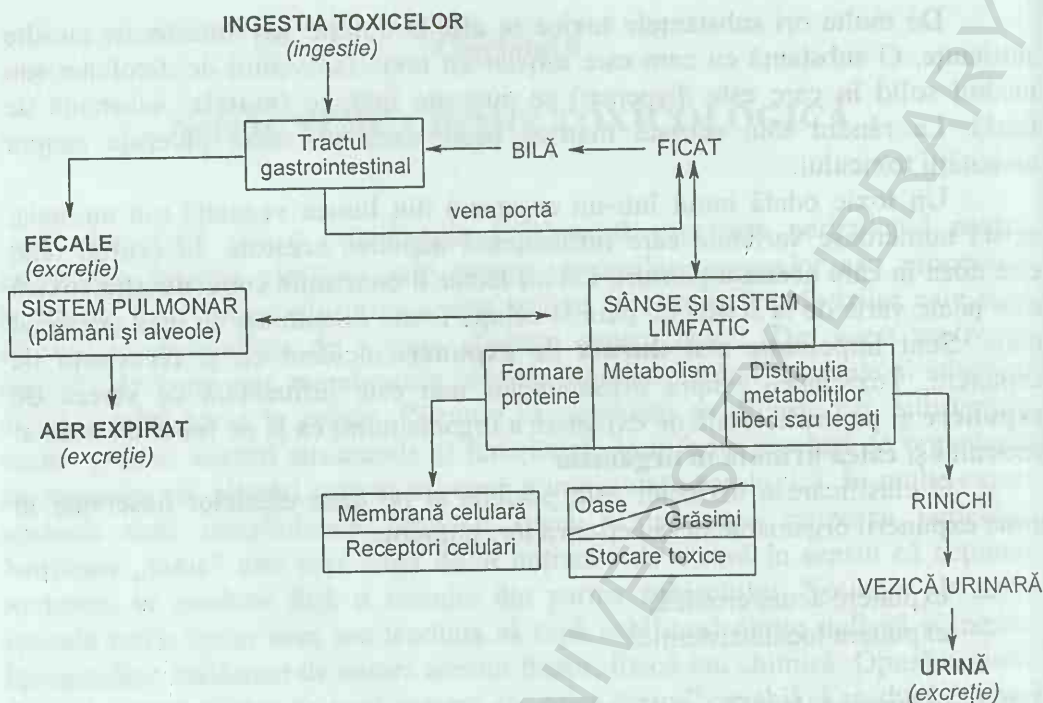


Fig. 6.1. Căile de intrare, metabolizare, depozitare și eliminare a toxicelor în organism

Calea prin care o substanță toxică este introdusă în sistemul complex al unui organism depinde în mare măsură de proprietățile fizice și chimice ale substanței. Sistemul pulmonar este cel care preia gazele toxice sau particulele foarte fine, inhalabile, de particule solide sau lichide. În afară de această cale, solidele intră în organism și pe cale orală. Absorbția prin piele este cea obișnuită pentru lichide, soluții ale solidelor și semisolidelor cum ar fi cele noroioase. Barierele de apărare proprii organismului uman pe care toxicele trebuie să le învingă variază cu calea de pătrundere/expunere. Substanțele toxice ingerate pe cale bucală sunt absorbite prin epiteliul intestinal care are sisteme de detoxifiere ce ajută la reducerea efectelor acestor substanțe. Mercurul elementar, toxic este absorbit de către alveolele pulmonare mult mai ușor decât prin piele sau tractul gastrointestinal.

Unele organisme pot fi folosite ca indicatori pentru diferite tipuri de poluanți cum ar fi metalele grele din mediu. În aceste cazuri, organismele respective ca de exemplu plante superioare, fungi, licheni, mușchi sunt denumiți **biomonitori**.

6.1. RELAȚII DOZĂ – RĂSPUNS

Toxicele au efecte foarte variate și din punct de vedere cantitativ. Aceste variații includ nivelele minime la care după o expunere se observă un efect, caz în care sensibilitatea organismului la nivele reduse de toxic este sporită, până la nivelele letale ce apar pentru cele mai multe organisme expuse. Deci, **doza** este cantitatea de toxic, exprimată de obicei per unități de masă corporală, la care este expus un organism.

Toxicitatea substanțelor depinde de doză, de cantitatea care pătrunde în organism.

Noțiunea de doză trebuie privită prin prisma cantității de substanță activă care este capabilă să interacționeze cu celulele „țintă” pentru o anumită perioadă de timp. Doza toxică „disponibilă” reprezintă numai o fracțiune din cantitatea de toxic intrată în organism pe una dintre căile de intrare posibile. Marea majoritate a toxicului este reținută fie de:

- barierele fiziologice de apărare;
- acceptorii inerți fiziologic din sânge și țesuturi;

fie este epurată prin bioinactivare.

Cantitatea de toxic, substanță activă în mediul intercelular al țesuturilor susceptibile la toxic este mai mare dacă căile de pătrundere a toxicului scurtcircuitează barierele fiziologice de protecție (cutanată, digestivă, hepatică). Se deosebesc **doza ingerată** și **doza absorbită** respectiv cantitatea de toxic pătrunsă în sânge, lichidul interstițial și celulele. Gradul de toxicitate este o noțiune complexă ce reflectă:

- cantitatea, **doza minimă toxică** care în expunere acută este susceptibilă a produce efecte toxice;
- raportul dintre **doza minimă toxică/doza minimă letală** respectiv între **doza minimă letală/doza letală pentru 100% din subiecți, DL_{100}** .

Alcoolul consumat ca băutură nu este toxic dar ingerarea odată a unei sticle de băutură de tărie 40-50% poate fi fatală. *Oxygenul* din aer, componentă indispensabilă vieții dacă este inhalat în stare pură sau chiar în concentrații ce depășesc 50% și mai ales și dacă presiunea este mai ridicată, duce la intoxicații caracteristice acumulării de CO_2 ca urmare a blocării hemoglobinei. În schimb, cele mai puternice toxine bacteriene ca *toxina botulinică*, alte toxice vegetale ca *stricnina*, *curara*, în doze mici de 100 până la 1000 ori mai mici decât cele mortale se folosesc în medicină. *Toxina botulinică* este folosită pentru corectarea strabismului, *curara* este folosită ca relaxant muscular iar *stricnina* ca stimulent general.

Răspunsul este efectul produs asupra unui organism prin expunere la acțiunea unui toxic. În vederea definirii relației doză-răspuns este necesar a specifica un răspuns particular al organismului cum este de exemplu moartea

organismului ca și condițiile în care acest răspuns este obținut cum ar fi de exemplu mărimea timpului de la administrarea toxicului până la apariția răspunsului. În figura 6.2 este prezentată alura generală a unei curbe doză-răspuns în care răspunsul organismelor îl constituie moartea acestora (evident că aceste curbe se stabilesc prin experiențe pe animale).

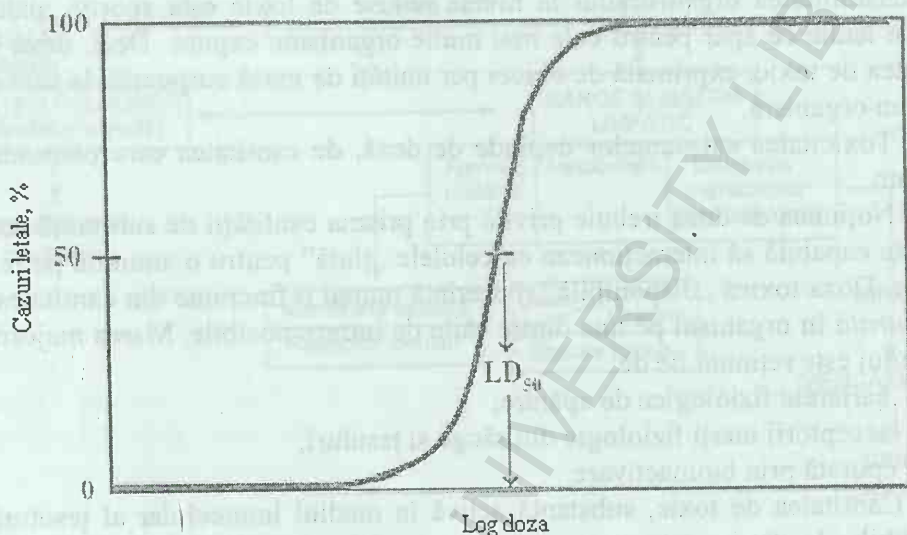
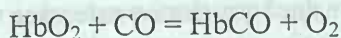


Fig. 6.2. Curba generală doză-răspuns (moarte organisme)

Doza corespunzătoare punctului de inflexiune al curbei în formă de S este estimată statistic ca doza care poate omori 50% din subiecți și este notată ca **DL₅₀**. Dozele estimative la care 5% (**DL₅**) respectiv 95% (**DL₉₅**) din subiecții testului mor se obține din grafic citind nivelele corespunzătoare la 5 respectiv 95% procente de pe axa Y. În afara metodei în „curba doză-răspuns” există 11 metode de calcul al **DL₅₀**.

În cazul unor substanțe toxice din aer, ca de exemplu CO există o concentrație letală **CL** (sau **LC**) exprimată de obicei în % de volum sau **mg/m³** care provoacă moartea. În acest caz este vorba de stabilirea unui echilibru între *oxihemoglobină* (**HbO₂**) și CO din atmosfera toxică, cu formare de *carboxihemoglobină* (**HbCO**):



Echilibrul este deplasat spre dreapta funcție de concentrația oxidului de carbon, hemoglobina fiind astfel sustrasă de la transportul oxigenului și dioxidului de carbon ceea ce duce la instalarea *anoxiei*. Echilibrul nu se stabilește instantaneu, motiv pentru care timpul de expunere are un rol important. Viteza reacției de deplasare a echilibrului spre dreapta este proporțională cu concentrația respectiv presiunea parțială a oxidului de carbon, iar cea de deplasare a echilibrului spre stânga cu cea a oxigenului. Timpul de înjumătățire al **HbCO** în

aer la presiune normală este de 320 minute. La presiune mai mare de oxigen (la 3 atm) oxidul de carbon se elimină din HbCO mult mai ușor, în numai 25 minute.

Sistemul de clasificare a substanțelor toxice pe baza DL_{50} este limitat deoarece referindu-se numai la greutate prezintă dificultăți în aprecierea comparativă a toxicității substanțelor. Mai potrivit este să se ia în considerare numărul de molecule respectiv de atomi implicați în mecanismele fiziologice.

În anul 1977 se introduce conceptul de **potențial de toxicitate (pT)** care privește **concentrația molară toxică** a substanței exprimată prin moli/kg (T) fiind calculată din valorile DL_{50} (toxicul fiind administrat la șoareci prin injecții intraperitoneale):

$$pT = -\log[T]$$

Folosind conceptul pT în locul DL_{50} rezultă că stricnina este de 10 ori mai toxică decât acidul cianhidric, toxina botulinică este de 1 000 ori mai toxică decât α -amanitina (tetrapeptidă toxică din macromiceta *Amantia phalloides*).

În multe cazuri doza letală se exprimă ca un *produs între concentrația și durata de expunere*: **produs letal**. Aceasta, când reacțiile de fixare a toxinei în organism sunt ireversibile. Este cazul intoxicărilor cu clor, fosgen, acid cianhidric.

În vederea evitării oricărui pericol de intoxicare s-au stabilit *concentrații maxime admisibile* pentru cantitățile ingerate în timp – praguri maxime exprimate în mg/m^3 sau ppm respectiv cm^3/m^3 aer. De fapt, această concentrație maximă admisă pentru o anumită substanță reprezintă concentrația medie care cu excepția cazurilor de hipersensibilitate nu produce niciun semn sau simptom care ar putea fi pus în evidență prin cele mai sensibile teste acceptate pe scară internațională. Există așa numitele **praguri ce nu trebuie depășite** care se aplică substanțelor toxice ale căror efecte principale se datoresc acumulării în urma expunerii repetate la concentrații curente:

Toxicul	ppm	mg/m^3 aer
Hidrogen sulfurat	10	15
Nicotină	-	0,5
Aerosoli de oxizi	-	5
Ozon	0,1	0,2
Plumb și compuși	-	0,2

Pentru cele care *au efecte la scurt timp* după expunere se stabilesc *valori plafon* ale concentrațiilor. Depășirea acestor valori nu este admisă nici dacă expunerea este de scurtă durată, de 10-15 minute.

În tabelul 6.1 este prezentată valoarea „toxică limitativă” folosită pentru a descrie toxicitatea față de om a diferitelor substanțe.

Tabelul 6.1

Scara toxicității. Doza „limitativă” probabilă la om

Gradul toxicitate	Toxicitatea limitativă	DL ₅₀ aproximativ	Exemple de substanțe
1. practic netoxice	$>1,5 \cdot 10^4$ mg/kg (1 quart, 2,14L)	10^5 10^4	bis-(2-etilhexil) ftalat alcool etilic clorură de sodiu
2. slab toxic	$5 \cdot 10^3 - 1,5 \cdot 10^4$ mg/kg (1 pintă – 1 quart)	10^3	malation
3. moderat toxic	500 – 5000 mg/kg (1 incie – 1 pintă (0,568 L))	– 10^2	clordan heptaclor
4. foarte toxic	50 – 500 mg/kg (1 linguriță – 1 uncie (28,5 g))	– 10	paration
5. extrem de toxice	5 – 50 mg/kg	– 1 10^{-1}	tetraetil pirofosfat tetradoxina (din unii pești)
6. supertoxice	<5 mg/kg	10^{-2} 10^{-3} 10^{-5}	2,3,7,8-tetradicloro- rodibenzodioxina toxina botulinică

Dozele sunt exprimate în mg toxic/kg de masă corporală.

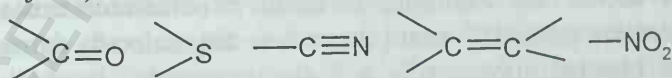
Determinante pentru toxicitatea compușilor organici și anorganici toxici sunt proprietățile fizice și chimice ale toxicului, grupările chimice reactive din moleculă ca și modalitățile lor de a interfera cu procesele biochimice ale organismului și de a produce alterări organice și funcționale la nivel subcelular, celular, tisular precum și la nivel de organe și sisteme.

Proprietățile fizice care intervin fiind determinante în apariția toxicității sunt:

- starea de agregare – potențialul toxic al substanțelor gazoase este mai mare decât cel al toxicelor lichide sau solide deoarece pătrund direct, pe cale respiratorie; cu cât volatilitatea unei substanțe toxice este mai mare, cu atât riscul de intoxicație este mai mare;
- gradul de dispersie – cu cât dispersarea substanțelor solide este mai mare, toxicitatea este mai mare; substanțele amorfe fiind mai solubile decât cele cristaline se absorb mai repede și în cantități mai mari în unitatea de timp, dezvoltând astfel efecte toxice mai mari;
- gradul de toxicitate al substanțelor ce prezintă **polimorfism** este legat de o anumită formă cristalină; formele stabile din punct de

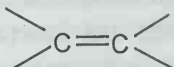
vedere termodinamic având solubilitate mai scăzută sunt mai greu absorbabile și mai puțin toxice;

- hidrosolubilitatea, liposolubilitatea ca și raportul dintre acestea influențează în mod considerabil toxicitatea; moleculele care se absorb cel mai bine sunt acelea care posedă un coeficient mediu de repartitie lipide/apă. În ceea ce privește hidrosolubilitatea unui toxic – odată ajuns în mediu intern, toxicul difuzează în apa extracelulară și în cea intracelulară dependent de solubilitatea sa în apă. Liposolubilitatea toxicului condiționează gradul de dizolvare al acestuia în membranele biologice pe care trebuie să le traverseze. Cu cât liposolubilitatea este mai mare, cu atât absorbția prin piele și tubul digestiv a toxicelor este mai mare și cu atât difuzarea toxicului în sectorul intracelular este mai mare. Hidrosolubilitatea are importanță deosebită în cazul inhalării toxicelor volatile iar liposolubilitatea în cadrul pătrunderii toxicelor pe cale cutanată, grăsimea tegumentelor reglând absorbția pe această cale;
 - gradul de ionizare – în unele cazuri are influență definitorie. Astfel, compuși ai metalelor grele sunt cu atât mai toxici cu cât capacitatea lor de a pune în libertate ioni metalici este mai mare. Mercurul metalic ca atare este lipsit de toxicitate chiar injectat intravenos. Pătruns în organism suferă procese de oxidare biologică la Hg^{2+} . Ionii mercuriei sunt excretați prin mucoasa colonului, prin rinichi, prin glandele salivare. Ingerarea unor cantități mici de clorură mercurică produce intoxicații grave;
 - structura chimică – grupările chimice reactive, stereochemia, activarea electronică determină în mare parte gradul de toxicitate.
- Grupări funcționale de care depinde efectul toxic:*



As, Hlg, oxizi, $-CH_3$, $-C_2H_5$

Grupări funcționale care intensifică efectul toxic: oxizi inferiori, halogeni (Hlg), $-C_6H_5$, $-CH_2C_6H_5$, $-NH_2$



- *stereochemie*: L(-) hiosciamina este de 100 ori mai toxică decât D(+) hiosciamina;
- *structură, poziție, substituent*: β -naftilamina este cancerigenă, α -naftilamina nu;
- specia, vârsta, sexul – influențează în bună măsură toxicitatea unor substanțe; toxicitatea nu este aceeași pentru toate speciile. De exemplu, păsările pot ingera gândăcei din specia *Lytta vesicatoria*,

în schimb la om, animale, ingerarea acestora provoacă tulburări grave datorită conținutului de cantaridă. Un alt exemplu, ierbivorele pot ingera fără probleme *Digitalis purpurea*, *D. lanata*, *Atropa belladonna* (mătrăgună), omul nu. Această diferență între specii în privința toxicității se explică prin viteza diferită și forma de eliminare a metabolitului toxic ca și prin sensibilitatea deosebită a unor specii față de acest metabolit. Acest factor metabolic depinde de enzimele care controlează biotransformarea toxicului. La baza acestor diferențe stau inegalitățile existente între diferite specii din punct de vedere al parametrilor cinetici de transport, distribuției, depozitării, redistribuției și repartiției sânge/țesut. În același timp toxicitatea diferită se datorează și diferențelor privind căile și intrările căilor, de bioactivare, de eliminare a toxicului din organism. Susceptibilitatea la toxice scade progresiv de la vârsta copilăriei la adult urmând apoi a crește din nou peste 50-60 ani. Cauzele susceptibilității mai ridicate a vârstelor extreme față de aceleași valori doză/kg corp se datorează imaturității și respectiv degenerării sistemelor de bioactivare și eliminare a toxicului. La copil se adaugă lipsa inducției enzimatice nespecifice cât și necesitățile metabolice mai ridicate.

Substanța toxică trebuie să atingă o anumită concentrație eficace în biofaza organitelor celulare receptori. S-a observat că sistemul biologic celular interacționează efectiv cu o substanță chimică străină numai dacă în celulă pătrund mai mult decât 10^4 atomi ai unui element din formula sa. Chiar și în acest caz, celulele posedă capacități proprii de adaptare funcțională și conservare biologică. Aceste mecanisme de conservare biologică sunt baza reversibilității acțiunii toxice. De exemplu, în cazul intoxicațiilor acute cu oxid de carbon pătrunderea a peste 10^4 atomi de carbon din molecula de oxid de carbon creează premiza blocării citocromilor a 3 din mitocondrii la nivelul grupării prostetice hem.

În alte cazuri, dacă produsul interacțiunii dintre toxic și substratul biologic afectat este chimic stabil – **reacția toxică este ireversibilă**. Ilustrative în acest sens sunt toxicele organofosforice care după fosforilarea definitivă a acetilcolinesterazelor le blochează funcția în mod ireversibil. Trebuie precizat că numai 1% din cantitatea de toxic organofosforic, de exemplu Sarin, evaluată a fi în condițiile experimentale o doză letală 50 interacționează cu acetilcolinesterazele sistemului nervos implicate în producerea comei și convulsiilor.

Când efectul toxicului este permanent, termenul folosit este **reacție toxică ireversibilă** care rămâne și după ce toxicul este eliminat din organism. În figura 6.3 sunt ilustrate cele două tipuri de efecte.

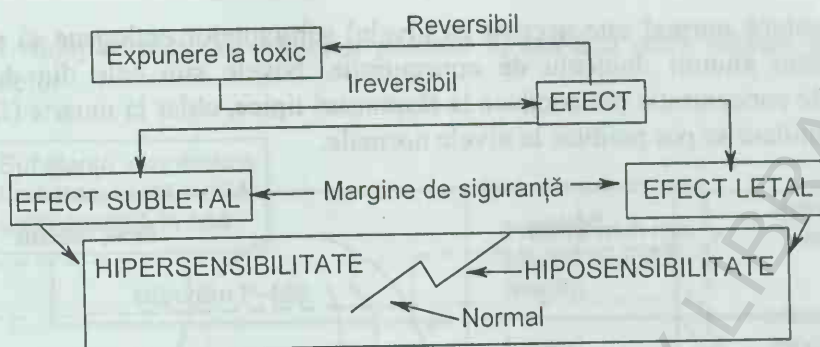


Fig. 6.3. Efectele și răspunsul la acțiunea substanțelor toxice

În multe și probabil în majoritatea cazurilor, efectele subletale și reversibile au o mare importanță. Acesta este un adevăr evident pentru medicamente pentru care înregistrarea unui caz letal în urma administrării unui agent terapeutic aprobat din nomenclator este foarte rar dar la care se înregistrează în mod obișnuit efecte benefice sau lipsă de efecte. Prin natura lor chimică, medicamentele alterează procesele biologice, motiv pentru care un pericol potențial există aproape întotdeauna. Și în cazul unui medicament poate fi stabilită o curbă doză-răspuns, curbă care avansează de la nivele (doze) fără efect, la nivelele la care se produce efect, la nivele la care apare pericolul de reacții negative și chiar până la efecte letale. Panta joasă a acestei curbe indică un domeniu larg pentru doza efectivă (activă) și o **margină mare de siguranță** (fig. 6.3). Acest termen se aplică și altor substanțe ca de exemplu pesticide pentru care se dorește a avea o diferență mare între doza care omoară speciile țintă și cea care este periculoasă pentru speciile dorite (oameni, animale).

Examinarea aceleiași curbe doză-răspuns arată (partea de jos a figurii 6.3) că unii subiecți sunt foarte sensibili la anumite toxice (de exemplu cele care sunt letale la dozele corespunzătoare DL_{50} în timp ce alți subiecți sunt foarte rezistenți față de aceleași substanțe (de exemplu cele la care se supraviețuiește la doze ce corespund la DL_{95}). Aceste două tipuri de răspuns ilustrează **hipersensibilitatea** și respectiv **hiposensibilitatea**. Subiecții aflați în domeniul de mijloc al curbei doză-răspuns sunt considerați **normali**. Aceste variații ale răspunsului determină complicații toxicologice în sensul că nu există doze specifice, garantate în a produce un răspuns anumit chiar și în cazul populațiilor omogene.

În multe cazuri se poate induce o hipersensibilitate. După una sau mai multe doze dintr-o substanță chimică un subiect poate să dezvolte o reacție extremă la aceasta. Un exemplu este cunoscutul medicament penicilină în cazul căruia unii subiecți pot dezvolta un răspuns alergic foarte sever.

Substanțe xenobiotice sunt substanțe străine de un sistem viu iar, cele care se găsesc în mod natural într-un sistem biologic sunt numite **substanțe endogene**. Substanțele xenobiotice care cauzează daune, lezări în organisme, de obicei sunt metabolizate de către acestea. Pentru ca procesele metabolice să se

poată produce normal este necesar ca nivelul substanțelor endogene să scadă în cadrul unui anumit domeniu de concentrație. Nivele sub cele din domeniul normal de concentrație pot conduce la răspunsuri tipice, chiar la moarte (fig. 6.4). Efecte similare se pot produce la nivele normale.

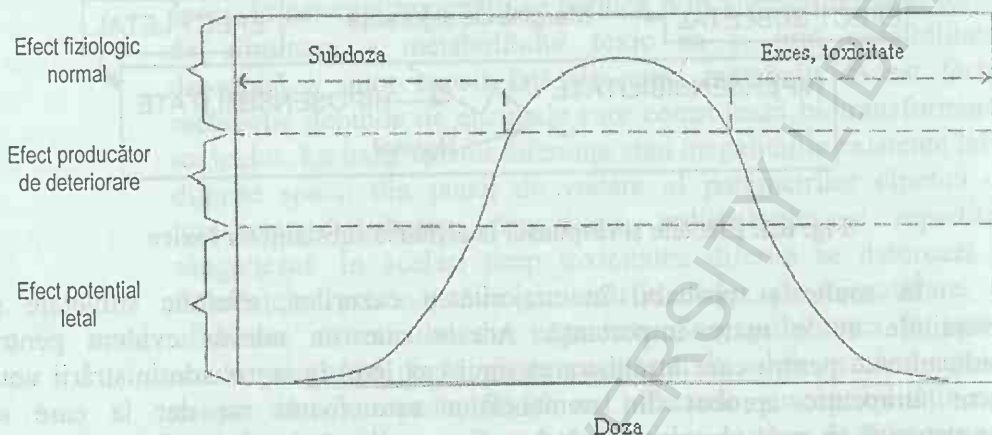


Fig. 6.4. Efectul biologic al substanțelor endogene prezente într-un organism la nivel optim, în deficiență și exces

Dintre substanțele endogene prezente în organisme amintim diferiți hormoni, glucoza, unii ioni ai metalelor esențiale Ca^{2+} , K^+ , Na^+ . Nivelul optim al calciului în sângele uman se găsește în medie între 9-9,5 mg/L. Sub aceste valori apare un răspuns ce corespunde deficienței – hipocalcemie, manifestată prin crampe musculare. La nivele ale calciului peste 10,5 mg/L se produce hipercalcemia, al cărei efect major este malfuncțiunea rinichilor.

6.2. TOXICELE ÎN ORGANISM

Procese prin care organismele metabolizează speciile xenobiotice sunt catalizate enzimatic prin reacții cunoscute ca:

- reacții în faza I (fig. 6.5);
- reacții în faza II (fig. 6.6).

Substanțele care suferă astfel de reacții sunt tratate teoretic de către o ramură a științei QSAR (relații cantitative structură-activitate) care stabilește corelările între natura chimică a substanțelor și reacțiile lor biochimice.

Reacțiile în faza I sunt caracteristice speciilor xenobiotice lipofile. În urma acestor reacții produse în organism, speciile respective devin mult mai solubile în apă și reactive prin atașarea unor grupări funcționale polare ca de exemplu $-\text{OH}$. Cele mai multe dintre reacțiile în faza I sunt reacții ale oxidazelor microzomiale catalizate de sistemul enzimatic al citocromului P-450 asociat cu

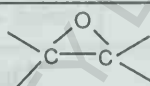
reticulul endoplasmatic al celulei și produse în cea mai mare măsură în ficatul vertebratelor.

Substanța xenobiotică
nemetabolizată, liofilă,
puțin solubilă în apă

citocrom P-450
sistem enzimatic

Produce mult mai
solubili în apă și
reactivi

Epoxid



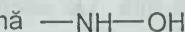
Hidroxid



Sulfhidril



Hidroxilamină



Alții

Fig. 6.5. Reprezentarea reacțiilor în faza I

Un exemplu de reacție în faza I a unei substanțe xenobiotice este formarea epoxidului cloroprenului folosit pentru crearea unui elastomer sintetic ca solvent (fig. 6.6):

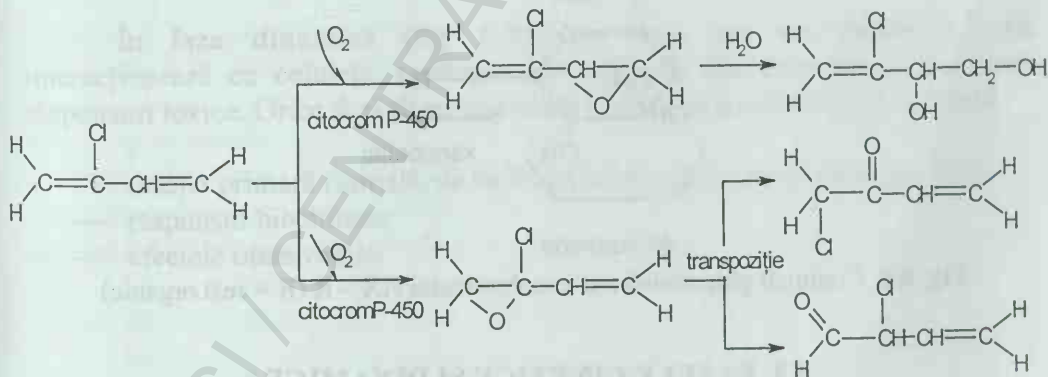


Fig. 6.6. Exemplu de schemă de reacție în faza I a unui xenobiotic (epoxidul cloroprenului)

O reacție în faza II se produce când o specie endogenă este atacată sub acțiunea unei enzime la gruparea funcțională polară care cel mai adesea, dar nu întotdeauna este rezultat al reacției din faza I a unei specii xenobiotice (fig. 6.6).

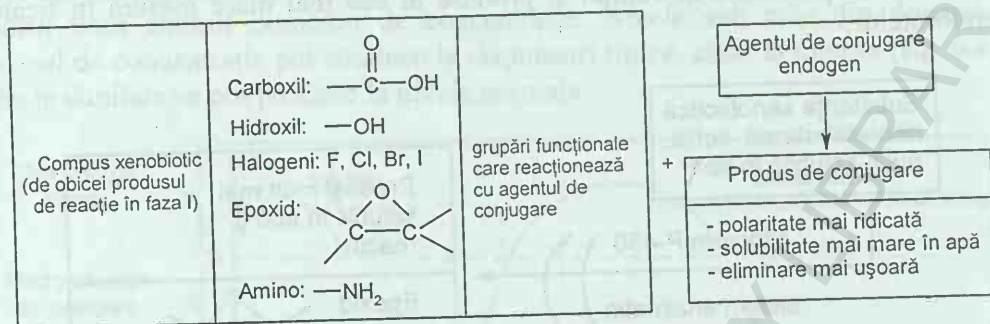
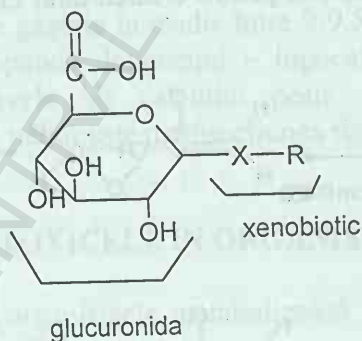


Fig. 6.7. Ilustrarea reacțiilor din faza II

Produsul de conjugare al acestei reacții este de obicei mai puțin toxic decât compusul xenobiotic original, mai puțin solubil în lipide și mult mai ușor solubil în apă. De asemenea este eliminat mult mai ușor din organism. Agenții majori de conjugare și enzimele care catalizează reacția în faza II sunt glucuronide (enzima *UDP glucuronil transferaza*), glutation (enzima *glutathion transferaza*), enzime de tipul sulfotransferazei și enzime de acetilare ca de exemplu *acetiltransferaza*. Glucuronidele xenobioticelor sunt cei mai abundenti produși de conjugare (fig. 6.7). Un alt exemplu de compus xenobiotic ce suferă conjugare cu acidul glucuronic este fenolul.

Fig. 6.8. Conjugat glucuronic al xenobioticului $\text{HX} - \text{R}$ (R = rest organic)

6.3. FAZELE CINETICE ȘI DINAMICE

În figura 6.1 sunt prezentate căile majore și punctele de absorbție, metabolizare, legare și excreție ale substanțelor toxice în organisme. Toxicele au efecte biochimice adverse, efecte care sunt cauza periculozității lor. Prin convenție aceste procese sunt divizate în două faze majore: o fază cinetică și o fază dinamică.

În **faza cinetică**, un toxic sau un precursor metabolic al substanței toxice (**prototoxicant**) poate trece prin fazele: absorbție, metabolism, depozitare temporară, distribuție și excreție (fig. 6.9). Un toxic care este absorbit poate trece

nemodificat prin faza cinetică ca un **compus părinte activ**, metabolizat la un **metabolit de detoxifiere** care este fie excretat, fie transformat într-un **metabolit activ toxic**. Aceste procese se produc în reacțiile din faza I și faza II discutate anterior.

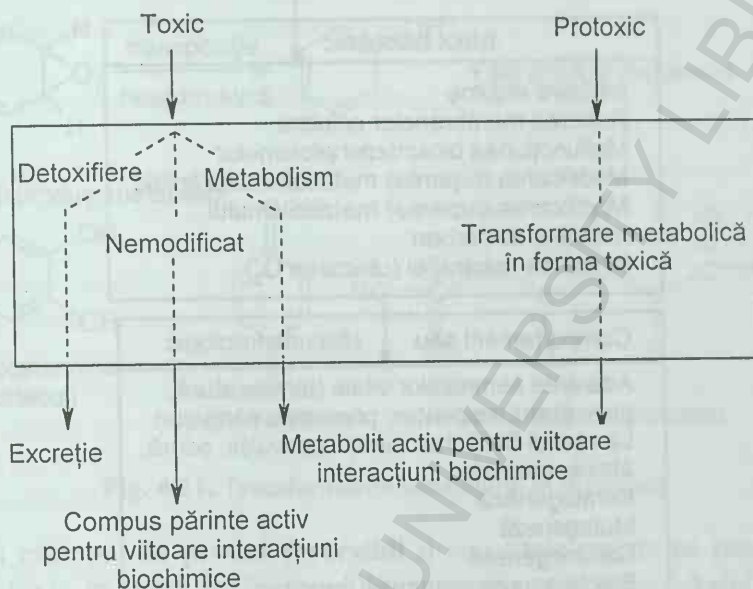


Fig. 6.9. Procesele în care sunt implicate toxicele și protoxicele în faza cinetică

În **faza dinamică** (fig. 6.10) un toxic sau un metabolit toxic interacționează cu celulele, țesuturile sau organele din corp provocând unele răspunsuri toxice. Orice fază dinamică poate fi divizată în următoarele subfaze:

- reacția primară (inițială, de bază) cu un receptor sau cu un organ țintă;
- răspunsul biochimic;
- efectele observabile.

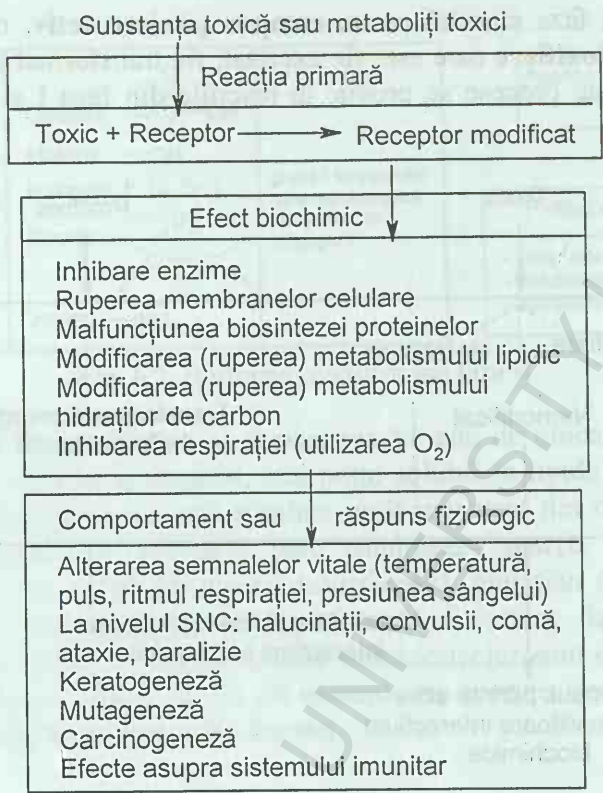


Fig. 6.10. Faza dinamică de acțiune a toxicelor

Reacția primară în faza dinamică este reprezentată de reacția toxicului sau a unui metabolit reactiv cu un receptor. În momentul în care o astfel de reacție începe, este inițiat și un răspuns toxic. În cazul intoxicațiilor cu benzen, produsul inițial rezultat din faza I este benzen epoxidul (fig. 6.11). Acesta formează un aduct cu o unitate a acidului nucleic ADN receptor ceea ce produce alterarea ADN. Formarea aductului benzen epoxid este un **proces ireversibil** între toxic și receptor.

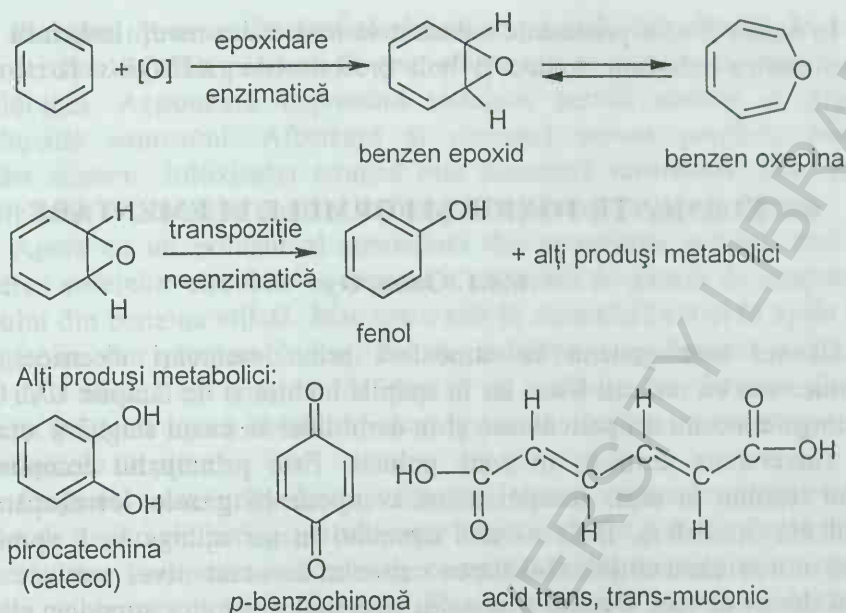


Fig. 6.11. Transformările benzenului în organism

Un exemplu de **proces reversibil** îl constituie reacția ce poate apare în răspunsul toxic în urma legării oxidului de carbon de transportorul de oxigen hemoglobină (Hb) din sânge:



Ca rezultat al prinderii toxicului de receptor rezultă un efect biochimic. Acesta poate fi unul din următoarele:

- deteriorarea funcționării unei enzime prin legarea toxicului la enzimă, coenzimă, de un metal activator al enzimelor sau de substratul enzimatic;
- interferența cu metabolismul hidraților de carbon;
- interferența cu metabolismul lipidic ce are drept rezultat acumularea lipidelor în exces (ficat gras);
- interferența cu procesul de respirație, procesul global prin care electronii sunt transferați oxigenului molecular în oxidarea biologică a substratului producător de energie;
- stoparea sau interferența cu biosinteza proteinelor prin acțiunea asupra ADN-ului;
- interferența cu procesele de reglare mediate de hormoni sau de către enzime.

Astăzi chimia toxicologică cunoaște o mare dezvoltare. Există numeroase publicații sau site-uri pe internet cu acces la date complete privind toxicologia mediului, toxicologia alimentelor, toxicologia nutrițională, judiciară etc. (www.atsdr.cdc.gov/toxprod.html, www.toxicologynetbase.com).

În anexa 2 sunt prezentate substanțele toxice din mediu cuprinse în lista Agenției pentru substanțe toxice și boli profesionale (*ATSDR's Toxicological Profiles*).

6.4. ELEMENTE TOXICE ȘI FORMELE ELEMENTARE

6.4.1. Ozon, O_3

Ozonul este generat în atmosferă prin descărcări electrice, reacții fotochimice sau cu radicali liberi iar în spațiile închise și de lămpile UV. Ozonul poate atinge concentrații periculoase și în aerul liber în cazul stăgnării straturilor de aer (inversiune termică) în zone poluate. Este principalul component al *smogului* rezultat în urma reacției dintre componenții gazelor de eșapament și oxigenul din atmosferă. Dacă nivelul ozonului în aer ajunge la 1 ppm/volum apare un miros caracteristic. Inhalarea ozonului la acest nivel produce iritație severă și dureri de cap. Ozonul irită ochii, sistemul respirator superior, plămânii. Inhalarea ozonului poate cauza uneori edeme pulmonare fatale (acumulare anormală de fluid în țesutul pulmonar). În cazul subiecților expuși la ozon au fost observate și riscuri cromozomiale.

Ozonul generează radicali liberi în țesuturi. Aceste specii reactive pot cauza peroxidarea lipidelor, oxidarea grupărilor sulfhidril ca și alte procese oxidative distructive.

Organismele pot fi protejate de efectele ozonului cu ajutorul unor captatori (*scavengers*) de radicali, al antioxidanților sau al compușilor conținând grupări sulfhidril.

6.4.2. Halogeni

Din punct de vedere al prezenței ca poluant al mediului clorul ocupă primul loc în seria celor patru halogeni fluor, clor, brom, iod. Clorul gazos Cl_2 reacționează cu apa formând o soluție puternic oxidantă. Această reacție este responsabilă de ravagiile produse asupra țesuturilor moi din tractul respirator dacă acestea sunt expuse la acțiunea clorului. Tractul respirator este iritat rapid prin expunere la nivele de 10-20 ppm clor gazos în aer. O expunere chiar de scurtă durată la un nivel de 1 000 ppm Cl_2 poate fi fatală.

6.4.3. Metale grele

Metalele grele sunt toxice sub forma diverselor combinații generate în special în urma activităților antropogene. **Beriliul** deși nu este cu adevărat un metal greu este unul dintre cele mai periculoase elemente toxice. Folosit în programul armelor nucleare ca și al energiei nucleare beriliu a produs până în prezent mii de cazuri de granuloame și ulceratii la nivelul pielii.

Plumbul prezent în variate forme ca metal, sub formă de compuși anorganici sau organici produce diverse efecte toxice inclusiv inhibarea sintezei hemoglobinei. Acționează depresând sistemul nervos central și provocând *encefalopatie saturnină*. Afectează și sistemul nervos periferic producând *dereglări motorii*. Intoxicația cronică este denumită *saturnism*. Sub formă de tetraetilplumb se absoarbe rapid și se fixează în țesuturi bogate în lipide.

Apare ca un poluant al atmosferei din apropierea solului, mai ales în apropierea șoselelor circulate ca urmare a eliberării în gazele de eșapament ale plumbului din benzina etilată. Mai apare atât în atmosferă cât și în apele freatice și curgătoare din preajma industriilor de extracție și prelucrare a plumbului. Apele ușor acide, cu conținut de dioxid de carbon, pot dizolva plumb din conducte. Poate să apară în băuturi alcoolice dacă distilarea acestora s-a făcut în vase artisanale de plumb.

Cadmiul este unul dintre cele mai toxice elemente metalice. Având tensiune de vapori ridicată generează ușor aerosoli de Cd și CdO. Poate proveni și din ape în care s-au scurs reziduuri de cadmiu. Oxidul de cadmiu nu este iritant de aceea nu alarmează subiecții expuși. Reacțiile adverse provocate de cadmiu se manifestă prin cefalee, scăderea tensiunii arteriale și afectarea funcțiilor hepatorenale. Afectează sever multe enzime prin blocarea la nivel celular a grupărilor -SH. Inhalarea aerosolilor de oxid de cadmiu provoacă „febra de fum” caracterizată de edeme și necroza epiteliului pulmonar.

Arsenul este un metaloid care formează un număr de compuși toxici dintre care cel mai cunoscut este trioxidul de arsen As_2O_3 ce se absoarbe prin plămâni și intestine. Din punct de vedere biochimic arsenul acționează coagulând proteinele, formând complexe cu coenzime și inhibând formarea adenosin trifosfatului (ATP) în procesele metabolice esențiale ce implică utilizare/eliberare de energie.

Arsenul este unul din agenții toxici implicat în una dintre cele mai mari catastrofe ale ultimului deceniu datorită ingerării sale din apa fântânilor din Bangladesh. Simptomele intoxicațiilor cu arsen se manifestă prin decolorarea pielii (este interesantă istoria alpieniștilor „mâncători de arsen” la începutul anilor 1900, care pornind de la câte 10 mg pe săptămână trioxid de arsen au ajuns la peste 450 mg/săptămână care este o doză de 10 ori mai mare decât doza fatală în cazul persoanelor neantrenate; prin ingerarea arsenului, corpul lor a devenit capabil să schimbe metabolismul aerob al hidraților de carbon pe calea metabolică anaerobă pentru asigurarea energiei necesare pentru purtarea greutateilor mari la altitudine înaltă).

Vaporii de **mercur** pot pătrunde în organism prin inhalare și pot fi transportați prin curentul sangvin la creier unde pătrunzând prin membrană întrerupe procesele metabolice. Aceasta se traduce prin tremur, simptome psihopatologice ca halucinații, insomnie, depresie și iritabilitate. Ionii de mercur Hg^{2+} sunt periculoși pentru ficat. Compușii organomercurici sunt, de asemenea, foarte toxici, ca de exemplu dimetil mercur, ca și alți derivați de alchil-, arilmercur folosiți ca fungicide.

6.4.4. Compuși toxici anorganici

Atât **acidul cianhidric**, HCN cât și sărurile sale, **cianurile** sunt substanțe periculoase care acționează rapid. O doză de 60-90 mg este suficientă pentru a omorî un om. Metabolic, ionul cianură se leagă de Fe^{3+} din enzima fericitocrom oxidaza formând un complex stabil. Acest lucru poate fi împiedicat prin reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} în procesul de fosforilare oxidativă, proces prin care corpul utilizează O_2 . Aceasta împiedică utilizarea oxigenului în celule și astfel procesele metabolice încetează instalându-se **asfixia celulară**.

Acidul cianhidric poate proveni din surse naturale (ca de exemplu glicozidii *amigdalina*, *prunasina* din sămburi de fructe, glicozizi care prin hidroliză eliberează acid cianhidric) sau rezultat din activitatea industrială. Acidul cianhidric încă se mai folosește la dezinfectarea unor spații de depozitare, în special a cerealelor, la fabricarea unor mase plastice. Cianurile de sodiu și potasiu se folosesc în industria extractivă a aurului și în metalurgie, fiind o sursă de carbon și azot la tratamente termochimice. Sunt folosite în băile galvanice pentru cuprare, argintare și auriri.

Oxidul de carbon este cauza comună a multor intoxicații accidentale el rezultând în urma arderii incomplete a combustibililor uzuali. Din acest motiv poate apare în cazul sobelor de încălzit cu tiraj defect, în centrale termice, în gazele de eșapament ale mașinilor. La nivel de 10 ppm în aer se produce tulburarea capacității de judecare și a percepției vizuale. Expunerea la doze de 100 ppm produce amețeli, dureri de cap și oboseală; incapacitatea de a acționa și pierderea cunoștinței se produce la 250 ppm iar inhalarea a 1000 ppm produce moarte rapidă. Expunerea cronică la doze scăzute de oxid de carbon cauzează dereglări la nivelul sistemului respirator și al inimii.

După ce a pătruns în curentul sangvin prin plămâni, oxidul de carbon reacționează cu hemoglobina (Hb) transformând oxihemoglobina (O_2Hb) în carboxihemoglobină (COHb):



$$K = \frac{[\text{COHb}]}{[\text{O}_2\text{Hb}]} = M \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}}$$

unde: — $[\text{COHb}]$ și $[\text{O}_2\text{Hb}]$ sunt concentrațiile la echilibru ale carboxi – respectiv oxihemoglobinei în sânge;

— P_{CO} și P_{O_2} sunt presiunile parțiale ale CO și O_2 în aer;

— M – constanta Haldan pentru care, în cazul hemoglobinei pentru un adult, se iau valorile 210-220.

În acest caz hemoglobina este receptorul pentru toxicul monoxid de carbon. Constanta de echilibru a formării complexului oxidului de carbon cu hemoglobina, COHb este de 250 ori mai mare decât cea de formare a complexului cu oxigenul, O_2Hb . Prezența oxidului de carbon duce la blocarea

hemoglobinei și intoxicația se manifestă ca o anoxie, lipsa oxigenului în țesuturi. Cele mai afectate sunt celulele nervoase și miocardul.

Oxizii de azot. Cei mai comuni oxizi de azot (NO_x) sunt monoxidul, NO și dioxidul de azot, NO_2 . Aceștia rezultă în urma arderii combustibililor în termocentrale dar și a hidrocarburilor în motoare cu aprindere prin scânteie. Oxizii de azot se mai formează prin reacția dintre azotul din aer și oxigen sub acțiunea descărcărilor electrice sau a temperaturilor înalte. Formați în mod curent în atmosferă în urma descărcărilor electrice care însoțesc furtunile, concentrația oxizilor de azot în atmosferă rămâne mică dacă nu este suplimentată antropogen. Concentrații mai mari apar la intersecțiile de străzi cu trafic intens (sursa: gazele de eșapament), la sudura electrică și autogenă, în silozurile de porumb, cereale (prin descompunerea îngrășămintelor cu azot), în industrie (prin descompunerea termică sau chimică a azotaților folosiți la tratamente termice).

Dioxidul de azot produce iritații puternice a părții lăuntrice a plămânilor rezultând edeme pulmonare. În cazul unor expuneri severe se produce fibroza bronhiolitică obliterantă care este fatală în aproximativ 3 săptămâni de la expunere. Pot apare cazuri mortale chiar și după expuneri scurte și inhalarea unui aer cu un conținut de 200-700 ppm NO_2 . În cadrul proceselor biochimice, NO_2 distruge *dehidrogenaza lactică* ca și alte sisteme enzimatică. Este posibil să acționeze, ca și ozonul, ca un oxidant puternic. Prin acțiunea dioxidului de azot, în organism se formează radicali liberi, în primul rând $\text{HO} \cdot$; radicali care produc peroxidarea lipidelor. Se formează noi radicali care suferă reacții în lanț în prezența oxigenului, reacții finalizate prin distrugerea catenelor lipidice.

6.4.5. Hidracizi

Hidracizii (HHlg) sunt gaze relativ toxice. Cei mai răspândiți în mediu sunt acidul fluorhidric și acidul clorhidric. Poluarea industrială este sursa obișnuită ce determină nivele toxice de fluorură F^- . Ionul de fluorură (din florurile solubile, din soluția de acid fluorhidric) cauzează *fluoroza*. Aceasta este caracterizată prin anomalii ale oaselor și împetrișarea (pătarea), înmuiera dinților. Viețuitoarele din ținuturile ierboase sunt foarte sensibile la toxicitatea datorată fluorului din precipitațiile radioactive. De menționat că ionul de fluorură, la nivel de 1 ppm este folosit în unele ape de băut ca supliment pentru a preveni cariile dentare.

Acidul clorhidric gazos ca și soluția sa apoasă sunt mult mai puțin toxice decât acidul fluorhidric. Acidul clorhidric este un fluid fiziologic natural prezent ca soluție apoasă diluată în stomacul oamenilor și al altor animale. Totuși, inhalarea vaporilor de acid clorhidric poate cauza spasme ale laringelui ca și edeme pulmonare iar la nivele ridicate chiar moartea. Marea afinitate pentru apă a vaporilor de acid clorhidric determină tendința acestora de a deshidrata ochii și țesutul tractului respirator.

Compușii „interhalogen” de tip ClF , BrCl și BF_3 sunt foarte reactivi și sunt oxidanți potențiali. Reacționează cu apa formând soluții de hidracizi (HF ,

HCl) și oxigen în stare născândă, O^1 . Prea reactivi pentru a intra în sistemele biologice în starea lor chimică inițială, compușii „interhalogen” au tendința de a fi agenți corozivi iritanți mai mult decât acizi, agenți care oxidează și deshidratează țesuturile asemănător formelor elementare ale halogenilor din care ei sunt compuși. Din cauza acestor efecte, pielea, ochii și mucoasele membranare ale gurii, gâtului, sistemului pulmonar sunt cele mai susceptibile la atac.

Majoritatea halogen oxizilor incluzând monoxidul de fluor, F_2O , monoxidul de clor, Cl_2O , dioxidul de clor ClO_2 , heptoxidul de clor, Cl_2O_7 și monoxidul de brom Br_2O sunt compuși relativ instabili cu o reactivitate ridicată. Sunt compuși toxici la fel de periculoși ca și compușii interhalogen. Dioxidul de clor este cel mai folosit oxid halogenat pentru controlul mirosului și pentru albire în procesul de obținere a celulozei din lemn. Ca înlocuitor al clorului în procesul de dezinfectie al apei produce câțiva produși secundari nedoriti, în special trihalometani.

Cel mai important oxiacid este acidul hipocloros, $HOCl$. Acesta, împreună cu sărurile sale, hipocloriții sunt folosiți ca agenți de albire respectiv de dezinfectie. Hipocloriții irită ochii, pielea, țesuturile membranare mucoase deoarece ei eliberează oxigen în stare născândă și acid clorhidric:



6.4.6. Compuși anorganici ai siliciului

Silicea (SiO_2 , cuarț) apare în tipuri variate de roci ca nisip, gresie, pământuri diatomeice. O boală profesională obișnuită este silicoza. Aceasta apare în urma expunerii omului la praful de siliciu în special din industria materialelor de construcție, aparatelor de sablare. Silicoza poate cauza moartea prin insuficiență de oxigen sau oprirea inimii în cazurile severe.

Silenul SiH_4 și disilanul $H_3Si-SiH_3$ sunt exemple de silani anorganici despre a căror toxicitate există puține informații.

Dintre tetrahalogenurile de siliciu $SiHlg_4$ are semnificație industrială numai tetraclorura de siliciu, $SiCl_4$. Diclorosilanul SiH_2Cl_2 și triclorosilanul $SiHCl_3$ sunt folosiți ca intermediari în sinteza compușilor organosiliciici și în producția siliciului de înaltă puritate pentru semiconductori. Tetraclorura de siliciu și triclorosilanul, lichide fumegătoare care reacționează cu apa și degajă vapori de acid clorhidric, au miros sufocant și sunt iritanți oculari, nazali și ai țesuturilor pulmonare.

6.4.7. Azbest

Azbest este numele dat unui grup de minerale de siliciu fibroase care corespund formulei chimice aproximative $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$. Azbestul este folosit pe scară largă în materialele structurale, la fabricarea conductelor pentru lichid de frână, a izolațiilor și a conductelor. Inhalarea fibrelor de azbest poate cauza

azbestoză (o situație asemănătoare pneumoniei), mesotelion (formă de tumoare) și cancer bronhogenic. Din aceste motive astăzi există norme severe și programe pe scară largă pentru înlocuirea acestui material.

6.4.8. Compuși anorganici ai fosforului

Fosfina, PH_3 gaz incolor ce se autoaprinde la 100° este un potențial pericol în procesele industriale ca și în laborator. Simptomele pericolului fatal includ iritarea tractului pulmonar, depresia sistemului nervos central, oboseală, vomă și dificultăți în respirație. **Pentaoxidul de fosfor**, $(\text{P}_2\text{O}_5)_2$ este o pulbere albă corozivă, iritantă pentru ochi, piele și mucoasele membranare. **Pentaclorura de fosfor** este folosită ca și catalizator în sinteza organică, ca agent de clorurare și ca materie primă pentru obținerea oxiclururii de fosfor, POCl_3 , iritant puternic. Deoarece reacționează violent cu apa cu formare de acid clorhidric și acid fosforic:



pentaclorura de fosfor este, de asemenea, un iritant puternic ocular, al pielii și mucoaselor.

6.4.9. Compuși anorganici ai sulfului

Gaz incolor, cu miros de ouă stricate, **hidrogenul sulfurat**, H_2S este foarte toxic. În unele cazuri inhalarea sa poate ucide mai rapid decât acidul cianhidric. Expunerea ce conține mai mult decât 1 000 ppm H_2S poate produce moarte rapidă datorită asfixierii prin paralizia sistemului respirator. Doze scăzute produc simptome ce includ dureri de cap, amețeli și excitații datorită atacului asupra sistemului nervos central. Debilitatea generală este una dintre numeroasele efecte ale pericolului cronic produs de H_2S .

Dioxidul de sulf este rezultatul arderii sulfului sau sulfurilor în cursul fabricării acidului sulfuric, al arderii sulfului în vederea dezinfectării butoaielor cu vin, al arderii combustibililor cu conținut de sulf (cărboni și păcură). De asemenea se întrebuințează sub formă de soluție 6% la conservarea fructelor de pădure. Cantitățile mari de dioxid de sulf emise de termocentrale se diluează în atmosferă astfel încât nu au acțiune toxică directă asupra omului dar au acțiune distructivă asupra vegetației, mai ales asupra pădurilor prin acidifierea solului. Dioxidul de sulf se dizolvă în apă formând acidul sulfuros H_2SO_3 , ionii HSO_3^- și SO_3^{2-} . Este iritant pentru ochi, piele, mucoase membranare și tract respirator.

Produs de bază al industriei chimice, acidul sulfuric este un agent periculos, puternic corosiv; ca soluție lichidă concentrată este un agent de deshidratare. Este ușor penetrabil prin piele până la țesuturile subcutanate pe care le necrozează. Fumul și ceața de acid sulfuric irită ochii și țesutul tractului respirator iar expunerea muncitorilor din industria acidului sulfuric poate cauza chiar erodarea danturii acestora. În tabelul 6.2 sunt prezentate efectele toxice

majore ale celor mai importanți compuși ai sulfului cu halogeni, oxizi, oxihalogenuri respectiv sulfuri.

Tabelul 6.2

Principalii compuși anorganici ai sulfului

Denumirea compusului	Formula	Proprietăți
Monofluorura de sulf	S_2F_2	Gaz incolor. P.t. = $-104^{\circ}C$, p.f. = $99^{\circ}C$, toxicitate similară cu cea a HF
Tetrafluorura de sulf	SF_4	Gaz, p.t. = $-124^{\circ}C$, p.f. = $-40^{\circ}C$, iritant puternic
Hexafluorura de sulf	SF_6	Gaz incolor, p.t. = $-54^{\circ}C$; toxicitate scăzută remarcabilă când este pur dar adeseori este contaminat cu fluoruri inferioare toxice
Monoclorosulfura	S_2Cl_2	Lichid galben uleios, fumegător, p.t. = $-80^{\circ}C$, p.f. = $138^{\circ}C$, iritant puternic al ochilor, pielii și plămânilor
Tetraclorura de sulf	S_2Cl_4	Lichid/gaz galben-brun, p.t. = $-30^{\circ}C$, se descompune sub $0^{\circ}C$; iritant
Trioxid de sulf	SO_3	Anhidrida solidă a acidului sulfuric; reacționează cu umezeala sau cu vaporii formând acid sulfuric
Clorura de sulfuril	SO_2Cl_2	Lichid incolor, p.t. = $-54^{\circ}C$, p.f. = $69^{\circ}C$, coroziv, toxic, iritant
Clorura de tionil	$SOCl_2$	Lichid incolor sau portocaliu fumegător, p.t. = $-105^{\circ}C$, p.f. = $79^{\circ}C$, toxic, coroziv, iritant
Oxisulfura de carbon	COS	Lichid incolor, produs secundar din rafinarea gazelor naturale sau a petrolului; toxic, narcotic
Sulfura de carbon	CS_2	Lichid incolor, produs industrial; narcotic și anestezic al sistemului nervos central.

6.4.10. Perclorați

Anionul perclorat, ClO_4^- este chimic nereactiv și a fost mult timp considerat ca neimportant toxicologic dar astăzi se știe că anionul perclorat inhibă acțiunea ionului I^- necesar pentru funcționarea corespunzătoare a tiroidei. În organism ionul ClO_4^- intră în competiție cu ionul I^- și diminuează cantitatea disponibilă pentru sinteza hormonilor tiroidieni. S-a demonstrat că apa contaminată cu ClO_4^- poate altera proporția sexelor și inhibă metamorfoza așa cum se schimbă de la mormoloc la broasca adultă, în amfibii.

6.4.11. Compuși organometalici

În mediu este prezentă o mare diversitate de compuși organometalici. Sunt bine cunoscute proprietățile toxicologice ale unor compuși organometalici ca – produse farmaceutice organoarsenice, ca fungicide organomercurice, ca aditivi de tip tetraetilplumb ai benzinelor. Astăzi trebuie studiați cu atenție și din punct de vedere toxicologic diferiții compuși organometalici nou introduși în industria

semiconductorilor, ca și catalizatori, ca și produși implicați în sinteze chimice. Având în structură o parte de natură organică acești compuși vor fi solubili în lipide și astfel vor pătrunde în corp pe căi total diferite de cele prin care pătrund compușii anorganici ai aceluiași metal.

Probabil cel mai însemnat toxic organometalic este tetraetil plumbul, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, lichid uleios incolor. Compusul are o mare afinitate pentru lipide și poate intra în corp prin toate cele trei căi comune: inhalatie, ingestie și absorbție prin piele. Afectează sistemul nervos central. Simptomele intoxicației sunt oboseală, slăbire, agitație, ataxie, psihoză și convulsii. În cazul unor doze fatale de tetraetil plumb, moartea se produce după 1-2 zile de la expunere.

Cel mai mare număr de compuși organometalici de uz comercial sunt cei ai staniului – clorura de tributyl staniu (TBT) și alți compuși înrudiți. Acești compuși au proprietăți bactericide, fungicide și insecticide. Compușii au o importanță particulară pentru chimia mediului datorită aplicațiilor pe scară largă ca biocide industriale. Astăzi crește limitarea lor datorită efectelor asupra mediului și datorită toxicității lor. **Compușii organostanici** sunt absorbiți ușor prin piele uneori cauzând erupții cutanate. Probabil compușii organostanici se leagă prin grupările $-\text{SH}$ de proteine și drept urmare interferează cu funcțiunile mitocondriale.

Carbonilii metalici sunt considerați ca extrem de periculoși datorită toxicității lor. Grupul include tetracarbonilul de nichel, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, carbonil de cobalt și pentacarbonilul de fier. Unii dintre carbonilii periculoși sunt volatili și pătrund ușor în corp prin tractul respirator sau prin piele. Carbonilii afectează țesuturile direct și se scindează eliberând monoxidul de carbon și produși ai metalului care au efecte toxice adiționale.

Un exemplu de formare a unor substanțe toxice din arderea unui compus organometalic este ilustrat de reacția de combustie a dietil zincului:



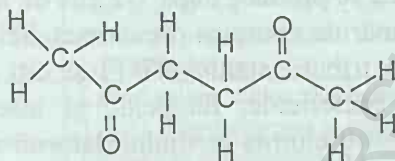
Oxidul de zinc este folosit ca agent de restaurare și aditiv alimentar. Inhalarea fumului ce conține particule de oxid de zinc rezultate în urma combustiei cauzează *frigurile fumului metalic*, o stare de discomfort caracterizată prin temperatură ridicată și frisoane.

6.5. TOXICOLOGIA COMPUȘILOR ORGANICI

6.5.1. Hidrocarburi

Alcanii gazoși metan, etan, propan, n-butan și izobutan sunt încadrați ca **simpli asfixianți** ce formează cu aerul amestecuri ce conțin cantități insuficiente de oxigen pentru a permite respirația pentru organisme. Cele mai dese probleme

ce apar în cazul celor care prin natura ocupației lor manipulează hidrocarburile lichide sunt dermatitele cauzate de dizolvarea porțiunilor grase ale pielii și caracterizate prin inflamații, uscarea și descuamarea pielii. Inhalarea n-alcanilor lichizi C_5-C_8 volatili și a alcanilor ramificați poate produce depresia sistemului nervos central manifestată prin tremurături și pierderea coordonării. Expunerea la n-hexan și ciclohexan conduce la pierderea de mielină și degenerarea axonilor. Acest lucru produce numeroase dereglări la nivelul sistemului nervos (**polineuropatii**) inclusiv atrofia musculară și neconcordanța funcțiilor senzoriale la nivelul mâinilor și picioarelor. În organism, n-hexanul este metabolizat la 2,5-hexandiona:



Acest produs de oxidare în faza I poate fi detectat în urină la indivizii expuși și este folosit pentru monitorizarea biologică a expunerii la n-hexan.

Etilena, primul termen în seria omoloagă a alchenelor este un gaz incolor cu miros dulce ce acționează ca un simplu asfixiant. Este folosit ca anestezic pentru animale dar este toxic față de plante (fitotoxic). Proprietățile toxicologice ale **propilenei** sunt foarte asemănătoare cu cele ale etilenei. **1,3-Butadiena**, gaz incolor, este iritant al ochilor și al membranelor sistemului respirator. La nivele ridicate poate cauza pierderea cunoștinței și chiar moartea. S-a demonstrat că produce cancer la animale și este considerat ca un probabil carcinogen uman.

Acetilena, $H-C\equiv C-H$ este un gaz incolor cu miros de usturoi. Acționează ca un asfixiant și narcotic cauzând dureri de cap, amețeli și tulburări gastrice. Se pare că unele dintre aceste efecte s-ar putea datora prezenței impurităților în produsul comercial.

Benzenul inhalat este ușor absorbit de sânge din care este preluat de către țesuturile grase. Pentru compușii nemetabolizați procesul este ireversibil iar benzenul nemetabolizat este excretat prin plămâni. Cum s-a prezentat în figura 6.11, benzenul este transformat în fenol prin reacția de oxidare, reacție ce are loc în ficat. Intermediarul reactiv format în reacție, epoxidul benzenului, are viață scurtă și este probabil responsabil de o bună parte din toxicitatea benzenului care înseamnă pericol pentru măduva osoasă. Alături de produsul final rezultat prin oxidare, fenol, se formează și alți derivați oxigenați ai benzenului. Prin scindarea inelului aromatic se formează acid *trans, trans*-muconic (fig. 6.10).

Benzenul este un iritant al pielii iar pe măsura creșterii timpului de expunere locală se produce înroșirea pielii (eriteme), senzație de fierbințeală, acumulare de lichid (edeme) și bășici. Inhalarea vaporilor de benzen din aerul cu un conținut de 7 g/m^3 benzen produce intoxicații acute ce se manifestă la mai puțin de o oră după expunere datorită efectului narcotic asupra sistemului nervos central ce se manifestă progresiv prin excitație, depresie, căderea sistemului

respirator și moarte. Inhalarea unui aer cu un conținut mai mare decât 60 g/m^3 de benzen este fatală după câteva minute.

Expunerea timp îndelungat la nivele scăzute de benzen cauzează simptome nespecifice ce includ oboseală, dureri de cap, pierderea apetitului. Intoxicațiile cronice cu benzen cauzează anomalii ale sângelui ce includ o scădere a conținutului de celule albe, o creștere a limfocitelor sângelui, anemie, trombocitopenie (descreștere a numărului de plachete necesare pentru coagulare) pericol pentru măduva osoasă. Se pare că intoxicațiile cu benzen pot determina preleucemie, leucemie sau cancer.

Toluenul, lichid incolor cu p.f. = $101,4^\circ\text{C}$ este încadrat în grupul substanțelor cu toxicitate moderată prin inhalare sau ingestie și cu toxicitate scăzută în cazul expunerii dermice. Prezența toluenului în aerul mediului la nivel de până la 200 ppm poate fi tolerată fără apariția unor efecte notabile. Expunerea la nivele de 500 ppm poate cauza dureri de cap, greață, moleșală și pierderea coordonării fără efecte fiziologice detectabile. O expunere masivă la toluen produce un efect narcotic care poate conduce la comă. Deoarece molecula toluenului are o catenă laterală alchil, aceasta poate fi oxidată enzimatic (fig. 6.12). Produșii rezultați pot fi excretați ușor din organism. Acidul hipuric rezultat prin conjugarea cu glicină a produsului de oxidare din faza II este eliminat prin urină. Acest lucru explică de ce toluenul este mai puțin toxic decât benzenul.

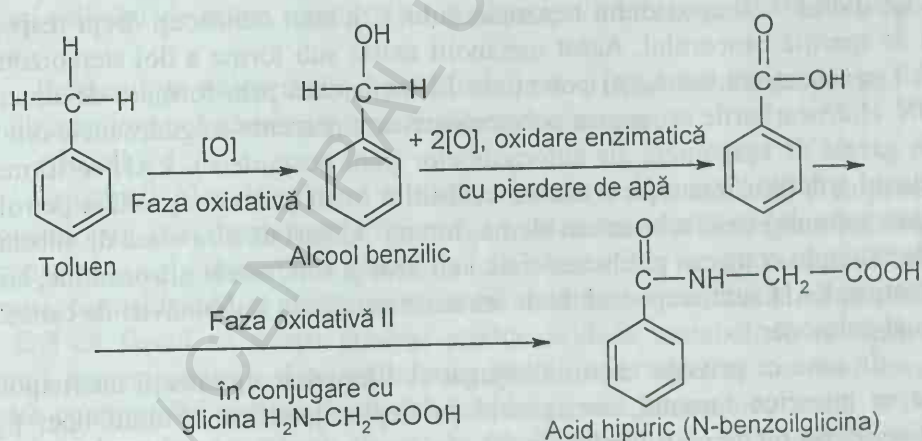


Fig. 6.12. Oxidarea metabolică a toluenului

Naftalina

Ca și în cazul benzenului, naftalina suferă o reacție de oxidare de tip Faza oxidativă I, reacție prin care apare o grupare epoxi la nivelul aromatic. Acest proces este urmat de Faza oxidativă II concomitent cu reacții de conjugare a compușilor rezultați urmată de eliminarea conjugatilor din organism prin urină.

Expunerea la naftalină poate produce anemie și o reducere remarcabilă a cantității de celule roșii, a hemoglobinei și hematocitului la indivizi ce au o susceptibilitate genetică la expunere. Naftalina produce iritarea pielii sau

dermatite severe în cazul indivizilor sensibili. Durerile de cap, stările confuze și de vomă pot fi rezultatul inhalării sau ingestiei de naftalină. În cazul intoxicațiilor masive se produce moartea ca urmare a blocării rinichilor.

Hidrocarburi aromatice policiclice

Benzo (a) pirenul este cea mai studiată hidrocarbură aromatică policiclică.

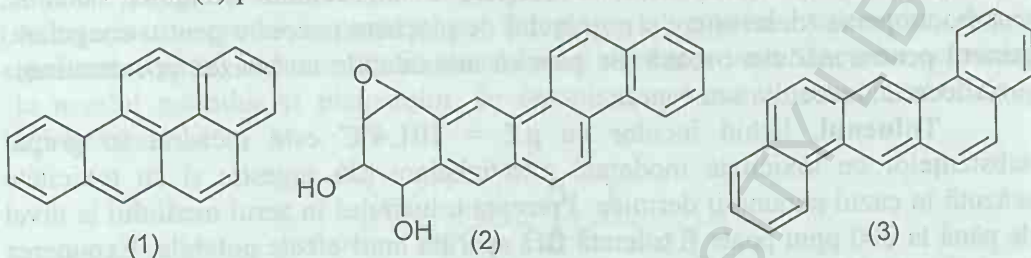


Fig. 6.13. Benzo (a) pirenul și produsul său metabolic cancerigen:

- (1) benzo (a) piren
- (2) 7,8-dihidroxi-9,10-epoxidul benzo (a) pirenului
- (3) dibenz (ah) antracen

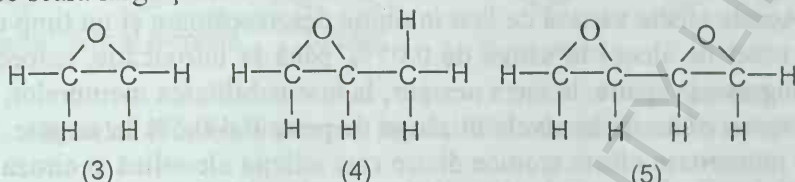
Unii metaboliți ai hidrocarburilor aromatice policiclice (PAH), în particular 7,8-dioli-9,10-epoxidul benzopirenului (2), sunt cunoscuți drept responsabili de apariția cancerului. Acest metabolit există sub forma a doi stereoisomeri, ambii cunoscuți ca mutageni potențiali. Ei acționează prin formare de aducți cu ADN. Hidrocarburile aromatice polinucleare sunt prezente în gudroanele din fum și în gazele de eșapament ale automobilelor (fără postardere). PAH se formează în cursul arderilor incomplete a combustibililor fosili (cărboni, produse petroliere și gaze naturale) ca și a biomasei (lemn, tutun). Alături de alte clase de substanțe, ca de exemplu compuși poliheterociclici cu azot și sulf, unele nitrozamine, amine aromatice, PAH sunt responsabile de un mare număr de îmbolnăviri de cancer, în special pulmonar.

În ceea ce privește efortul conjugat al diferitelor organizații internaționale de a se interzice fumatul, acesta este pe deplin justificat. Fumul unei țigări conține, după răcire, din totalul de 32 mg în jur de 45% fază gazoasă și 55% particule solide. Faza gazoasă nu este cancerigenă (dar nici nu are gust) iar din faza solidă sub 1% este constituită din hidrocarburi aromatice policiclice cu 4-7 cicluri și cu efect cancerigen puternic. Din păcate fumul de țigară este la fel de periculos și față de fumătorii pasivi (persoane prezente în atmosfera în care se fumează).

6.5.2. Compuși organici ce conțin oxigen

Oxizi

Cei mai simpli reprezentanți sunt **oxizii** hidrocarburilor ca etilen-(3) și propilen oxidul (4) care sunt caracterizați prin prezența unei grupări funcționale epoxidice (o punte de oxigen între doi atomi de carbon adiacenți). Compușii sunt folosiți pe scară largă și sunt toxici.



Etilen oxidul este un gaz incolor, cu miros dulce, inflamabil, exploziv. Este folosit ca intermediar chimic, sterilizant și fumigant. Are o toxicitate moderată iar în experiențele pe animale s-a dovedit mutagen și carcinogen. Inhalarea acestui gaz chiar la nivele scăzute produce iritarea tractului respirator, dureri de cap, somnolență și dispnee. În schimb, expunerea la nivele ridicate cauzează cianoză, edem pulmonar, îmbolnăvirea rinichilor, tulburări la nivelul nervilor periferici și chiar moartea.

Propilen oxidul este un lichid volatil (p.f. = 34°C) incolor, reactiv cu aceleași utilizări cu etilen oxidul și ca și acesta, are efecte toxice dar mai puțin severe.

Produsul de oxidare al 1,3-butadienei este 1,2,3,4-butadien epoxidul (5). Trebuie menționat că acesta acționează direct carcinogen.

Alcooli

Principalii alcooli inferiori folosiți în industrie pe scară largă și ca produși de consum larg sunt prezentați în figura 6.14. **Alcoolul metilic** ingerat accidental sau consumat ca și înlocuitor al alcoolului din băuturi este oxidat metabolic la doi compuși, formaldehidă și acid formic, ambii mult mai toxici decât metanolul. În plus față de faptul că acești produși produc acidoză metabolică, ei afectează sistemul nervos central și nervul optic. Retina este afectată în mod special datorită conținutului ridicat de alcool dehidrogenază. Expunerea acută la doze letale, inițial produce o amețire (beție) de gravitate medie urmată după 10-20 ore de pierderea cunoștinței, depresie cardiacă și moarte. Expunerea subletală poate cauza orbire prin deteriorarea nervului optic și a celulelor retinale.

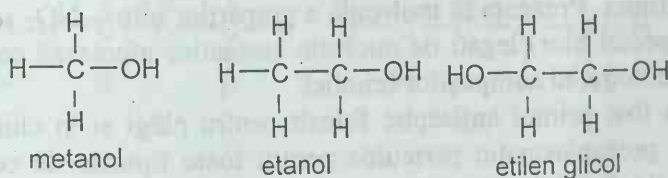


Fig. 6.14. Principalii alcooli folosiți pe scară largă în industrie și consum

Inhalarea vaporilor de alcool metilic poate produce aceleași efecte ca și cele apărute în urma expunerii cronice la nivele scăzute.

Alcoolul etilic este în mod curent ingerat prin tractul gastrointestinal dar poate fi absorbit ca vapori prin alveole, în plămâni. Etanolul este oxidat metabolic mult mai rapid decât metanolul. În prima etapă se formează acetaldehidă (vezi paginile următoare) și în continuare se ajunge la dioxid de carbon. Alcoolul etilic are numeroase efecte acute care sunt rezultatul depresiei sistemului nervos central. Aceste efecte variază de la o inhibiție descrescătoare și un timp de reacție încet, la nivel de alcool în sânge de 0,05%, până la intoxicație, respectiv de la euforie, logoree la apatie, la mers nesigur, la insensibilitatea membrelor, confuzie mintală, agresivitate iar la nivele în sânge de peste 0,4-0,5% la moarte. Alcoolul etilic are numeroase efecte cronice dintre care adicția alcoolică și ciroza ficatului sunt cele mai proeminente.

În ciuda folosirii sale ca antigel în sistemele de răcire ale automobilelor, expunerea la **etilen glicol** este limitată de către presiunea sa joasă de vapori. Totuși inhalarea de picături de etilen glicol poate fi foarte periculoasă. Este un lichid vâscos, asemănător cu glicerina cu care poate fi confundată datorită gustului dulce. Tocmai datorită acestei proprietăți a fost folosit în mod ilicit la falsificarea vinurilor vechi provocând discreditarea unor vinuri de renume. Pătrunde în organism pe cale digestivă și se distribuie ca și etanolul și metanolul relativ uniform în toate țesuturile. În jur de 40% din glicolul ingerat se elimină prin urină, restul de 60% este metabolizat de către aceleași enzime și aproximativ cu aceeași viteză ca și metanolul (de 5 ori mai lent decât etanolul). Ajuns în corp, inițial etilen glicolul stimulează sistemul nervos central după care îl deprezează. Intermediarii metabolici care rezultă după metabolizarea în corp a etilen glicolului sunt aldehida glicolică și acidul glicolic, $\text{HOCH}_2\text{-COOH}$ care produce anemie. Oxidarea în continuare a aldehidei și a acidului glicolic conduce la acid glioxilic și la acid oxalic. Ultimul poate determina precipitarea în rinichi a oxalatului de calciu și astfel blocarea rinichilor.

Dintre alcoolii superiori, 1-butanolul este iritant, dar toxicitatea sa este limitată de către presiunea de vapori joasă. Alcool nesaturat, alcoolul alilic, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{OH}$ are un miros înțepător și este puternic iritant pentru ochi, gură și plămâni.

Fenoli

Derivați funcționali hidroxilici ai hidrocarburilor aromatice (fig. 6.15) fenolii, analogi aril ai alcoolilor, au proprietăți mult diferite de cele ale alcoolilor alifatici și olefinici. Prezența în moleculă a grupărilor nitro $-\text{NO}_2$ și a atomilor de halogen (în special clor) legați de nucleeele aromatice afectează comportamentul chimic și toxicologic al compușilor fenolici.

Deși a fost primul antiseptic folosit pentru plăgi și în chirurgie, fenolul este un toxic protoplasmatic periculos pentru toate tipurile de celule. Efectele toxice acute ale fenolului sunt diverse la nivelul sistemului nervos central și moartea se produce chiar la o jumătate de oră după expunere. Intoxicația acută

produsă de fenol poate cauza tulburări gastrointestinale severe, malfuncționarea rinichilor, o cădere a sistemului circulator, edeme pulmonare și convulsii.

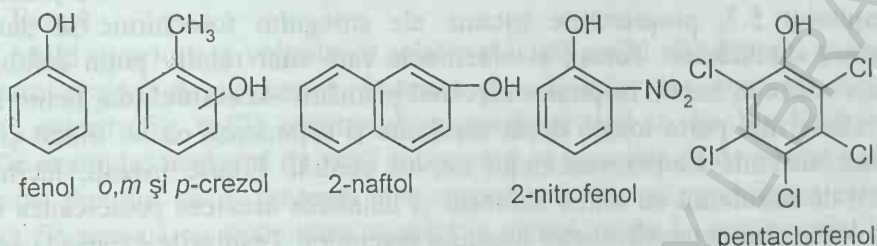


Fig. 6.15. Principalii compuși hidroxicici aromatici, fenoli și naftoli

Prin piele pot fi absorbite cantități atât de mari de fenol încât să se producă moartea. Organele puternic afectate de expunerea cronică la fenol sunt splina, pancreasul și rinichii.

Efectele toxice ale altor fenoli (fig. 6.15) sunt asemănătoare celor ale fenolului.

Aldehyde și cetone

Datorită largii lor răspândiri, aldehydele și cetonele (fig. 6.16) sunt toxice cu o semnificație deosebită pentru chimia mediului. Formaldehida are o importanță unică fiind cea mai folosită. În stare pură este un gaz incolor cu miros înțepător, sufocant. În mod curent este folosită ca soluție apoasă de concentrație 37% (formol) până la 50%, soluții ce conțin puțin metanol. Intoxicațiile prin inhalare de formaldehidă, via tractul respirator, se datorează vaporilor de formaldehidă propriu zis, în timp ce expunerea pe alte căi se datorează de obicei soluției de formol. O expunere prelungită, continuă la formaldehidă poate produce afectarea biomoleculelor ce alcătuiesc membranele prezente de-a lungul căilor respiratorii și tractului digestiv producând o iritare serioasă a acestora. Toxicitatea formaldehidei se datorează în bună măsură produsului său de oxidare metabolică, acidul formic.

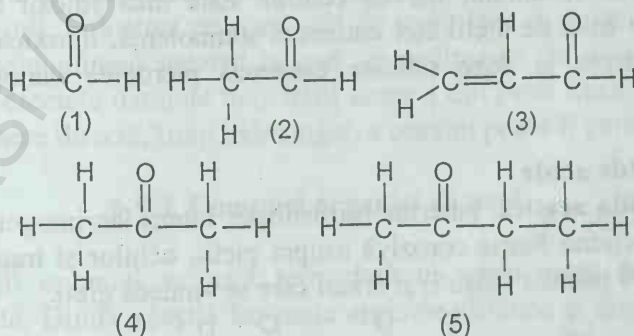


Fig. 6.16. Principalele aldehyde și cetone cu toxicitate semnificativă:

(1) formaldehida, (2) acetaldehida, (3) acroleina, (4) acetona, (5) metiletil cetona

Aldehidele inferioare sunt relativ solubile în apă și sunt puternic iritante. Acești compuși atacă țesuturile umede expuse, în particular ochii și mucoasele membranare din partea superioară a tractului respirator. Așa cum s-a prezentat în subcapitolul 5.7, proprietățile iritante ale smogului fotochimic se datorează prezenței aldehydelor. Totuși, și aldehidele care sunt relativ puțin solubile pot penetra adânc în tractul respirator afectând plămânii. **Acetaldehida**, lichid incolor este relativ mai puțin toxică decât acroleina și acționează ca un iritant și ca un narcotic sistemic asupra sistemului nervos central. Foarte iritanți, lacrimatori, vaporii de **acroleină** au miros sufocant și inhalarea acestora poate cauza leziuni periculoase asupra membranelor tractului respirator. Țesuturile expuse la acțiunea acroleinei pot suferi procese severe de necrozare cel mai periculos fiind contactul direct cu ochii.

Cetonele sunt relativ mai puțin toxice decât aldehidele. Mirosul plăcut al **acetonei** poate acționa ca un narcotic. Prin faptul că dizolvă grăsimile din piele, acetona cauzează dermatite. **Metiletil cetonei** i se atribuie mai puține efecte toxice. Este suspectată că ar produce tulburări neorupatice la muncitorii din fabricile de pantofi.

Acizii carboxilici

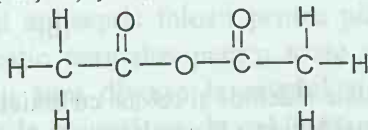
Acidul formic, $\text{H}-\text{COOH}$ este un acid relativ tare ce are o acțiune corozivă asupra țesuturilor. Deși, în soluție diluată 4-6% ca oțet, **acidul acetic** este un ingredient pentru numeroase alimente, acidul acetic pur (acidul acetic glacial) este foarte coroziv față de țesuturile cu care vine în contact. Ingestia sau contactul cu pielea a **acidului acrilic** poate cauza leziuni severe ale țesuturilor.

Eterii

Eterii obișnuiți au o toxicitate relativ scăzută datorită reactivității scăzute a grupării funcționale $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ în care legăturile carbon-oxigen sunt foarte puternice. Prin inhalarea **eterului etilic** volatil, aproximativ 80% din acesta intră în corp și este eliminat nemetabolizat, ca vapori, prin plămâni. Dietil eterul produce depresia sistemului nervos central. Este încă folosit ca anestezic în chirurgie. Doze mici de dietil eter cauzează somnolență, intoxicație și apatie, în timp ce expunerea la doze ridicate cauzează pierderea cunoștinței și chiar moartea.

Anhidride acide

Anhidrida acetică, puternic mirositoare, intens lacrimogenă este un toxic sistemic. Are acțiune foarte corozivă asupra pielii, ochilor și tractului respirator superior cauzând pustule (bășici) și arsuri care se vindecă greu.



Nivelul anhidridei acetice în aer nu trebuie să depășească $0,04 \text{ mg/m}^3$ iar efectele adverse asupra ochilor pot să apară la doze în jur de $0,4 \text{ mg/m}^3$.

Esteri

Mulți esteri au o volatilitate relativ ridicată astfel că sistemul pulmonar este sursa majoră de expunere. Datorită proprietăților lor generale de buni solvenți, esterii (fig. 6.17) penetrează țesuturile și tind să dizolve lipidele din corp. De exemplu, **acetatul de vinil** acționează ca un agent de degresare a pielii. Din cauza faptului că în prezența apei esterii hidrolizează, toxicitatea esterilor tinde să fie aceeași cu toxicitatea acizilor și alcoolilor de la care provin. Mulți esteri volatili manifestă o acțiune asfixiantă și narcotică. Dacă mulți dintre esterii prezenți în natură au toxicitate nesemnificativă la doze scăzute, acetatul de alil ca și alți esteri sintetici sunt relativ toxici.

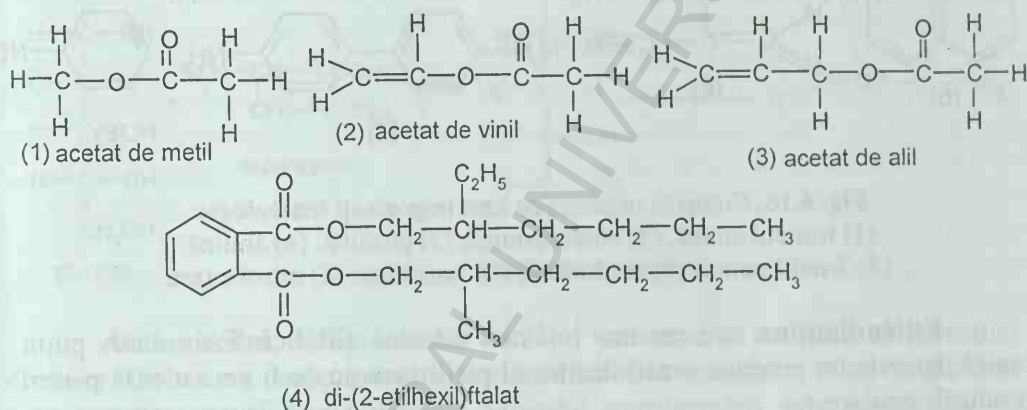


Fig. 6.17. Exemple de esteri

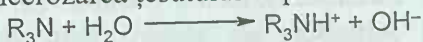
În măsura în care ar putea avea acțiune potențială asupra organismului cel mai important este **di-(2-etil hexil) ftalatul** folosit la concentrații de 30% ca plastifiant pentru a îmbunătăți flexibilitatea materialelor plastice pe bază de policlorură de vinil. Folosirea pe scară atât de mare face ca acest ester să devină fără dubii un contaminant prezent în apă, în sedimente, în alimente, în probe biologice. Deși efectele datorate toxicității acute a di-(2-etil hexil) ftalatului sunt scăzute, o expunere directă, timp îndelungat, a omului poate fi periculoasă.

6.5.3. Compuși organici cu azot

Compușii organici cu azot reprezintă un grup mare de substanțe cu toxicitate diferită. Dintre aceștia fac parte aminele alifatică și aminele aromatice (fig. 6.18), derivații heterociclici cu azot, amidele, nitrili, nitro și nitrozo compuși, nitrozamine, izocianati, pesticide organice cu azot.

Aminele alifatică inferioare ca metil amina sunt absorbite rapid și ușor în corp prin toate căile obișnuite de acces. Sunt baze și reacționează cu apa din

țesuturi (aminele primare, secundare sau terțiare) modificând pH -ul țesuturilor la nivele periculoase, acționând ca toxice corozive (sunt foarte sensibile țesuturile oculare) care provoacă necrozarea țesutului în punctul de contact:



Printre efectele sistemice ale aminelor amintim necroza ficatului și rinichilor, hemoragii și edeme pulmonare, perturbarea sistemului imunitar.

Aminele inferioare fac parte dintre cei mai toxici compuși în cadrul substanțelor chimice folosite pe scară largă.

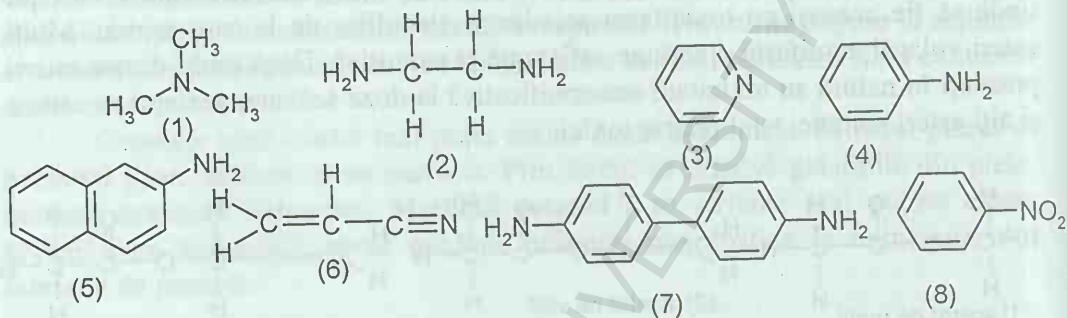


Fig. 6.18. Compuși organici cu azot importanți toxicologic:
 (1) trimetil amină, (2) etilendiamină, (3) piridină, (4) anilină,
 (5) 2-naftilamină, (6) acrilonitril, (7) benzidină, (8) nitrobenzen

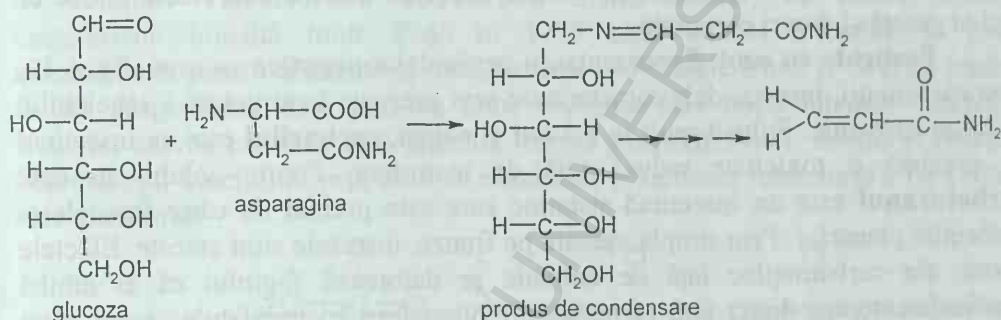
Etilendiamina este cea mai întâlnită diamină alifatică. Este relativ puțin toxică dar este un puternic sensibilizator al pielii care poate fi periculoasă pentru țesuturile oculare.

Anilina, amină aromatică primară este folosită pe scară largă în industrie alături de alte amine alifactice și aromatice. Unele dintre aminele aromatice sunt cauza apariției cancerului vezicii urinare, a cancerului uterin și de pelvis și sunt suspectate drept carcinogene pentru plămâni, ficat și prostată. Lichid incolor cu o consistență asemănătoare uleiului și cu un miros distinct, anilina este foarte toxică și pătrunde în organism prin inhalare, ingestie și prin piele. Metabolic, anilina determină oxidarea fierului (II) din hemoglobină la fier (III). Acest lucru determină apariția stării numită **methemoglobinemie** caracterizată prin cianoză și apariția unei culori brun-negru a sângelui. În această stare, hemoglobina nu mai poate transporta pentru mult timp oxigenul în corp. Starea nu este reversibilă prin aplicarea unei terapii cu oxigen.

Atât **1-naftilamina** (α -naftilamina) cât și **2-naftilamina** (β -naftilamina) sunt cunoscute ca și carcinogene producând cancer uman de vezică. **Benzidina** (4,4-diaminobifenil) folosită mult timp ca intermediar cheie în sinteza coloranților azoici este astăzi înlocuită fiind carcinogenă și foarte toxică. Are efecte sistemice ce includ hemoliza sângelui, îmbolnăvirea rinichilor și ficatului, atacul asupra măduvei osoase. Acestea se produc prin ingestie, inhalație sau absorbția prin piele a benzidinei. Dintre heterociclii cu azot susceptibili de a

produce intoxicații face parte **piridina** folosită pe scară largă în industria chimică. Este un lichid incolor, urât mirositor cu o toxicitate moderată. Simptomele intoxicațiilor cu piridină includ anorexie, greață, oboseală și în cazurile de intoxicații cronice depresie mentală. În cazuri rare, intoxicațiile cu piridină au fost fatale.

În anul 2002 în Peninsula Scandinavă au fost raportate cantități, potențial toxice de acrilamidă în alimentele prăjite și coapte dar nu în alimentele fierte. **Acrilamida** este cunoscută ca un neurotoxic și ca un carcinogen pentru șoareci și posibil și pentru om. În timpul procesării alimentelor prin prăjire sau coacere, atunci când glucoza și amida aminoacidului asparagină din alimente sunt încălzite la temperaturi ce depășesc 120°C se produce o reacție de tip Maillard, în mai multe etape cu formare în final a acrilamidei:

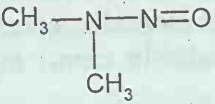


Acetonitrilul, lichid incolor este un intermediar de bază al industriei chimice. Cu o toxicitate moderată, acetonitrilul este considerat relativ sigur deși s-au raportat cazuri fatale datorate probabil transformării sale metabolice cu eliberare de acid cianhidric. **Acrilonitrilul** este un lichid incolor cu miros de sămburi de piersică (tipic pentru cianuri). Datorită prezenței dublei legături conjugată cu tripla legătură din gruparea nitril, acrilonitrilul este un compus deosebit de reactiv. Ingerat, absorbit prin piele sau inhalat sub formă de vapori, acrilonitrilul este metabolizat cu eliberare de acid cianhidric mortal.

Cel mai simplu nitro compus este **nitrometanul**, CH_3NO_2 , un lichid uleios care produce anorexie, diaree, greață și vomă. De asemenea este periculos pentru rinichi și ficat. **Nitrobenzenul**, lichid uleios galben pal cu miros de migdale amare sau cremă de pantofi poate pătrunde în organism prin toate căile de acces ale acestuia. Nitrobenzenul are o toxicitate asemănătoare anilinei transformând hemoglobina în metemoglobină care nu poate transporta oxigenul către țesuturile organismului. Intoxicația cu nitrobenzen se manifestă prin cianoză.

Nitrozaminele sau N-nitrozocompuși conțin gruparea funcțională $\text{N}-\text{N}=\text{O}$ și sunt prezenți în diverse produse la care oamenii sunt expuși sau pe care le consumă cum ar fi berea, whisky, lichidele pentru răcirea și ungerea mașinilor. Prin expunerea la o singură doză mare sau prin expunere cronică la doze relativ mici din unele nitrozamine se poate produce cancer. **Dimetilnitrozamina** este un

solvent industrial despre care încă din anii 1960 se știe că atacă la muncitori ficatul și produce icter.



Formula generală a izocianatilor este $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Aceștia sunt produși folosiți pe scară largă în industria chimică și sunt caracterizați printr-o reactivitate chimică mare ca și prin reactivitate metabolică. **Metil izocianatul** $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ a fost agentul toxic implicat în 1984, într-o catastrofă industrială în India, cel mai distrugător accident industrial din istorie. Prin deversarea accidentală a câteva tone de metil izocianat au murit 2 000 oameni și au fost afectați în jur de 100 000. Moartea s-a produs prin distrugerea rinichilor victimelor. Supraviețuitorii s-au ales cu insuficiență respiratorie pe termen lung, cu diverse alte efecte toxice ce includ greață și dureri corporale.

Pesticide cu azot. Reprezentanții pesticidelor organice cu azot (fig. 6.19) sunt carbamații, insecticidele caracterizate prin prezența în structură a scheletului acidului carbamic. Folosit mult în grădini și pajiști, **carbarilul** este un insecticid ce prezintă o toxicitate redusă față de mamifere. Foarte solubil în apă, **carbofuranul** este un insecticid sistemic care este preluat de către frunzele și rădăcinile plantelor. Prin simpla așezare pe frunze, insectele sunt atacate. Efectele toxice ale carbamaților față de animale se datorează faptului că ei inhibă acetilcolinesteraza direct fără să necesite biotransformări prealabile. Acest efect este relativ reversibil datorită hidrolizei metabolice a esterilor carbamici.

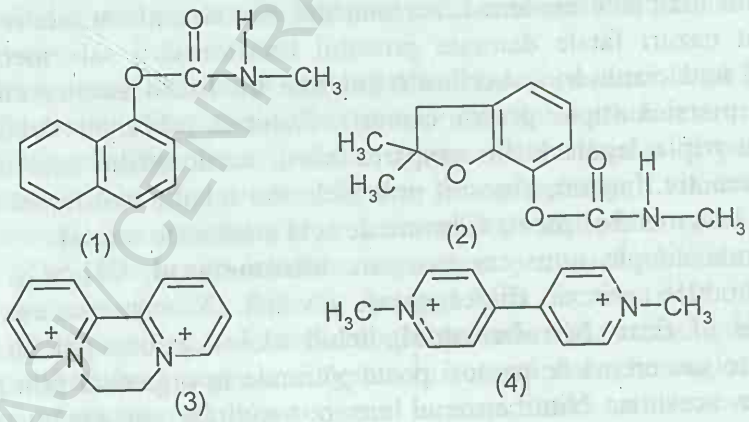


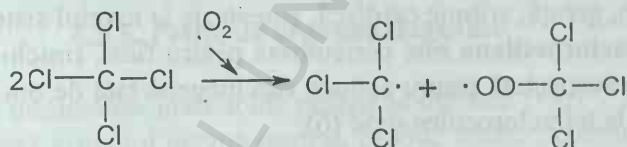
Fig. 6.19. Exemple de pesticide organice cu azot:
(1) carbaril, (2) carbofuran, (3) diquat, (4) paraquat

Unul dintre cele mai toxice ierbicide cu azot (de gradul 5) este **paraquatul** „responsabil de moartea a sute de oameni”. Pericolele și chiar expunerile acute fatale se pot produce prin inhalarea produsului pulverizat, sau prin contact, prin piele și prin ingestie. Paraquatul este un toxic sistemic care

afectează activitatea enzimelor și este devastator față de multe organe. Inhalarea de către animale a aerosolilor de paraquat are ca rezultat fibroza pulmonară în cazul animalelor ca și efecte adverse la expunerea nepulmonară. Expunerea acută poate cauza variații în nivelul catecolaminelor, glucozei și insulinei. Primele simptome ale intoxicației sunt caracterizate prin vomă urmată după câteva zile de dispnee, cianoză, blocări ale rinichilor, tulburări ale ficatului și inimii. În cazurile fatale se observă fibroză pulmonară acompaniată adeseori de edeme pulmonare și hemoragice.

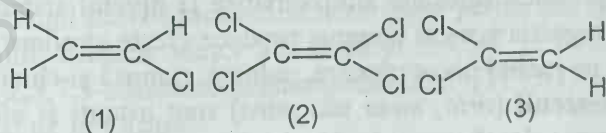
6.5.4. Compuși organohalogenai

Toxicitatea halogenurilor de alchil variază în limite foarte largi, dependent de compus. **Tetraclorura de carbon** lichid incolor, cu miros dulceag caracteristic folosită mult. Până în 1970 când a fost interzisă de către administrația pentru alimente și medicamente din Statele Unite (FDA) ca produs de uz gospodăresc deși este un toxic sistemic care după inhalare afectează sistemul nervos iar dacă este ingerată tractul gastrointestinal, ficatul și rinichii. Mecanismul biochimic prin care se manifestă toxicitatea tetraclorurii de carbon este următorul:



Prin scindarea moleculei, în prezența oxigenului se formează doi radicali care reacționează cu moleculele de proteine și acizi nucleici. Cele mai periculoase reacții de acest tip se produc în ficat. Un alt exemplu îl constituie **oxidarea lipidelor** ce constă în atacul radicalilor liberi asupra moleculelor lipidice nesaturate, urmată de oxidarea catenelor hidrocarbonate printr-un set de reacții cu mecanism radicalic.

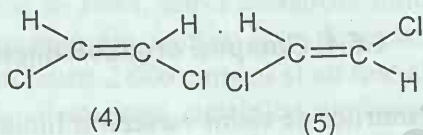
Cei mai importanți compuși organohalogenai de tip alchenil sau olefinic sunt compușii clorurați, **clorura de vinil** (1), **tetracloroetilena** (2), **1,1-dicloroetilena** (3):



Fiind folosite pe scară mare și eliberate în mediu sunt înregistrate numeroase cazuri de intoxicații acute și cronice cu halogenuri de alchenil. Sistemul nervos central, sistemul respirator, limfatic și ficatul sunt toate afectate prin expunere la clorură de vinil, materie primă în procesul de fabricare al maselor plastice de tip policlorură de vinil. Trebuie menționat faptul că, clorura de vinil este carcinogenă cauzând un angiosarcom rar al ficatului. Această formă

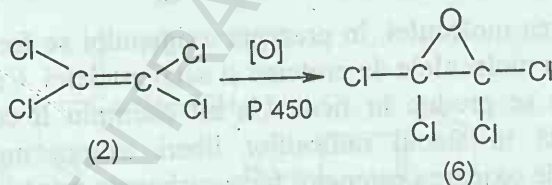
mortală de cancer este întâlnită în cazul muncitorilor expuși cronic la acțiunea clorurii de vinil în timpul curățării autoclavelor industriale de fabricare a policlorurii de vinil.

Un alt compus, **1,1-dicloroetilena** (3) este un carcinogen uman potențial. Toxicitatea celor doi izomeri ai **1,2-dicloroetilenei** (*cis* (4) și *trans* (5)) este relativ scăzută și diferită. Astfel, izomerul *cis* este iritant și narcotic iar izomerul *trans* afectează atât sistemul nervos central cât și tractul gastrointestinal provocând slăbiciune, tremur, crampe și greață.



Un alt produs, suspectat drept carcinogen uman este **tricloroetilena** care a produs experimental carcinoame ale ficatului în experiențele pe animale. Este cunoscut faptul că afectează numeroase organe. Ca și alți produși organoclorurați, tricloroetilena cauzează dermatite ale pielii datorate dizolvării lipidelor acesteia și, de asemenea, poate afecta sistemul nervos și respirator, ficatul, rinichii și inima. Simptomele expunerii la acțiunea tricloroetilenei include tulburări vizuale, dureri de cap, greață, aritmie cardiacă, parestezie la nivelul sistemului nervos.

Tetracloroetilena este periculoasă pentru ficat, rinichi și sistemul nervos central. Este suspectată pentru acțiune carcinogenă față de om. Prin metabolizare este oxidată la tetracloroetilen oxid (6):

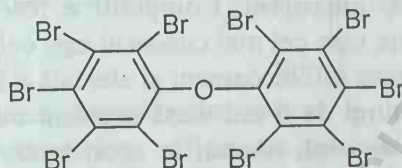


Tetracloroetilen oxidul este probabil intermediarul responsabil de toxicitatea tetracloroetilenei. În continuare, intermediarul toxic este metabolizat la acid tricloroacetic, $\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$ și alți produși.

Expunerea indivizilor la vapori de **monoclorobenzen** ca și la contact direct cu pielea produce suferințe simptomatice la nivelul sistemului respirator, pielii și ochilor. Ingestia acestui compus produce efecte similare cu cele produse de anilină, efecte ce includ necoordonare, paloare, cianoză și chiar colaps.

Diclorobenzenii (*orto*, *meta* sau *para*) sunt iritanți și afectează aceleași organe ca și monoclorobenzenul. Unele teste pe animale au sugerat că *orto*-diclorobenzenul este o substanță potențial cauzatoare de cancer. *Para*-diclorobenzenul produce rinite, greață, icter, ciroză hepatică și pierdere în greutate asociată cu anorexie. Nu există dovezi că ar fi carcinogen. Metabolitul său urinar major este 2,5-diclorofenolul care este eliminat sub forma conjugatului său cu acid glucuronic sau sulfuric.

Bifenolii policlorurați (PCB) sunt folosiți pe scară largă în echipamentele electrice, ca lichide hidraulice ca și în alte numeroase aplicații industriale fiind astfel larg răspândiți în mediu. Sunt poluanți ai mediului foarte persistenți cu mare tendință de bioacumulare în țesuturile lipidice. Bifenolii analogi polibromurați (PBB) sunt folosiți mult mai puțin având mai puține aplicații industriale în general drept retardanți ai focului (în incendii). De fapt, aceștia sunt în primul rând pentabromo-, octabromo- și decabromo difenil eteri (7):



(7)

Acești eteri polibromurați sunt poluanți foarte rezistenți. Toxicitatea lor față de om nu este bine stabilită, expunerii omului în mediu ambient la acțiunea acestor compuși este subiectul a numeroase cercetări. Din păcate, încercările de a-i înlocui ca retardanți ai focului cu alți compuși nu au reușit.

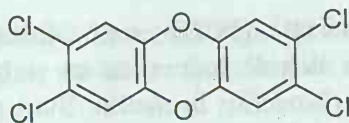
6.5.5. Pesticide organohalogenate

Se știe că numeroase insecticide organohalogenate (vezi 2.5.5.3) folosite în practică afectează sistemul nervos central, produc tremur, convulsii la nivelul ochilor, modificări ale personalității și pierderi de memorie. Aceste simptome sunt caracteristice intoxicațiilor acute cu DDT.

Insecticidele ciclodienice clorurate – aldrin, dieldrin, endrin, clordan, heptaclor, endosulfan și izodrin – acționează asupra creierului eliberând esterii betainici și cauzând dureri de cap, amețeli, greață, vomă, spasme musculare și convulsii. Producții dieldrin, clordan și heptaclor produc cancer în experimentările pe animale iar unele insecticide clorurate ciclodienice sunt teratogene sau fetotoxice. Din cauza acestor efecte multe țări au interzis folosirea lor.

Principalele ierbicide de **tip clorofenoxi** sunt acidul 2,4-diclorofenoxiacetic (2,4-D), acidul 2,4,5-triclorofenoxiacetic (2,4,5-T). La doze mari, acidul 2,4-D atacă sistemul nervos producând neuropatie periferică, convulsii, leziuni la nivelul creierului. Efectele toxice ale acidului 2,4,5-T se datorează prezenței în compoziție a 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxinei (TCDD, sau uzual dioxină) produs secundar de fabricație.

Dibenzodioxinele policlorurate sunt compuși care au aceeași structură de bază cu cea a dioxinei (8) dar cu număr diferit și cu poziții diferite ale atomilor de clor din inelul de bază. Foarte toxică față de animale, toxicitatea dioxinei ca atare este incertă față de om. Se știe că atacă pielea la nivelul căreia produce cloracnee.



(8)

Dioxina, produs secundar în fabricarea unor ierbicide de tipul derivaților acidului clorofenoxiacetici, a fost identificată drept contaminant în unele emisii ale incineratoarelor industriale și ca un poluant al mediului prezent pe scară largă în apele reziduale tratate impropriu. Compusul a fost implicat în mai multe accidente industriale dintre care cel mai cunoscut este cel din anul 1976 din Italia la care au fost expuse câteva mii de oameni și afectată o suprafață de aproximativ 5 km². Studii efectuate timp de 6 ani după accident au identificat malformații majore la peste 15 000 de copii născuți în acest interval de timp în cuprinsul suprafeței afectate.

Tabelul 6.3.

Prezentare comparativă a toxicității acute a 2,3,7,8-TCDD și a unor substanțe toxice

Substanțe	Doza minimă letală μg/kg corp	Masa molară g/mol
Toxina botulinică A (bacteriană)	0,00003	900 000
Toxina tetanică (bacteriană)	0,0001	150 000
Toxina difterică (bacteriană)	0,3	72 000
2,3,7,8-TCDD (de sinteză)	1	320
Tetrodotoxina (pești)	10	319
Aflatoxina B ₁ (ciuperci)	10	312
Curarina (plante)	500	696
Stricnina (plante)	500	334
Nicotina (plante)	1000	162
Cianura de sodiu	10 000	49

Dintre fenolii clorurați folosiți în practică, cele mai mari cantități sunt reprezentate de către **pentaclorofenol** și **izomerii triclорofenolului** folosiți pentru protecția lemnului. Deși expunerea la acești compuși a fost corelată cu malfuncțiuni ale ficatului și cu dermatite, efectele observate s-ar putea datora contaminării (impurificării) acestor compuși cu dibenzodioxine policlorurate.

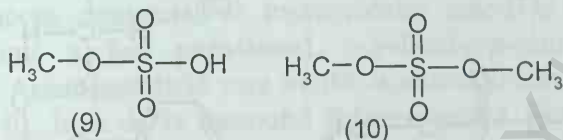
6.5.6. Compuși organici cu sulf

În ciuda toxicității ridicate a hidrogenului sulfurat, H₂S, nu toți compușii organici cu sulf sunt în primul rând toxici. Pericolul lor este adeseori redus datorită mirosului lor puternic, agresiv care atenționează asupra prezenței lor.

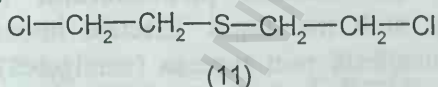
Inhalarea, chiar a unor concentrații scăzute de **alchil tioli** ca metantio, CH₃SH, poate produce greață și dureri de cap iar concentrații mari pot provoca accelerarea pulsului, răcirea membrelor superioare și inferioare, cianoză. În

cazuri extreme se produce pierderea cunoștinței, comă și chiar moartea. Ca și hidrogenul sulfurat, alchil tiolii sunt precursori ai otrăvirii *citocrom oxidazei*.

Sulfatul acid de metil (9), ulei solubil în apă este un iritant puternic al pielii, ochilor și mucoaselor. **Dimetil sulfatul (10)**, incolor, inodor este puternic toxic și este un carcinogen primar care nu necesită bioactivare pentru a cauza cancer.



Pielea sau mucoasele membranare expuse la acțiunea dimetil sulfatului dezvoltă conjunctivite, se produce inflamarea țesutului nazal și a mucoaselor membranelor tractului respirator următor perioadei latente inițiale în timpul căreia se observă puține simptome. Expunerile la cantități mari produc afecțiuni ale ficatului și rinichilor, edeme pulmonare, opacizarea corneei și moarte în 3-4 zile după expunere. Nu pot fi omise din grupul poluanților potențiali ai mediului gazele toxice de luptă pentru care exemplu tipic este „uleiul muștar” sau **bis-(2-cloroetil) sulfura (11)**:



Mutagen și cancerigen de bază, uleiul muștar produce vapori care penetrează profund în țesuturi cu o asemenea repeziciune încât efortul de a îndepărta agentul toxic de pe suprafața expusă este inefficient după 30 de minute de la contactul cu toxicul. Țesuturile atacate se inflamează puternic cu leziuni care adeseori devin infectate. Producerea unor astfel de leziuni la nivelul plămânilor poate cauza moartea.

6.5.7. Compuși organofosforici

Compușii organofosforici prezintă grade diferite de toxicitate. Unii dintre acești compuși, cunoscuți sub numele de „nerve gases” produc moartea în câteva minute. Există esteri fosfonici (fig. 6.20) care prezintă o toxicitate variabilă. Este cazul **trimetil fosfatului (1)**, toxic moderat când este ingerat sau absorbit prin piele, a **trietil fosfatului** ce acționează inhibând *acetilcolinesteraza*. Toxic notoriu, **tri-*o*-crezil fosfatul (TOCP) (4)** aparent este metabolizat la produși care inhibă *acetilcolinesteraza*. Expunerea la TOCP cauzează degenerarea neuronilor la nivelul sistemului nervos central și periferic cu simptome în faza inițială de greață, vomă și diareeacompaniate ulterior de dureri abdominale. La 1-3 săptămâni după aceste simptome de început apare paralizia periferică manifestată prin „scăpări” ale încheieturilor mâinilor și picioarelor urmate de reveniri lente care pot fi complete sau incomplete, rămânând o paralizie parțială permanentă.

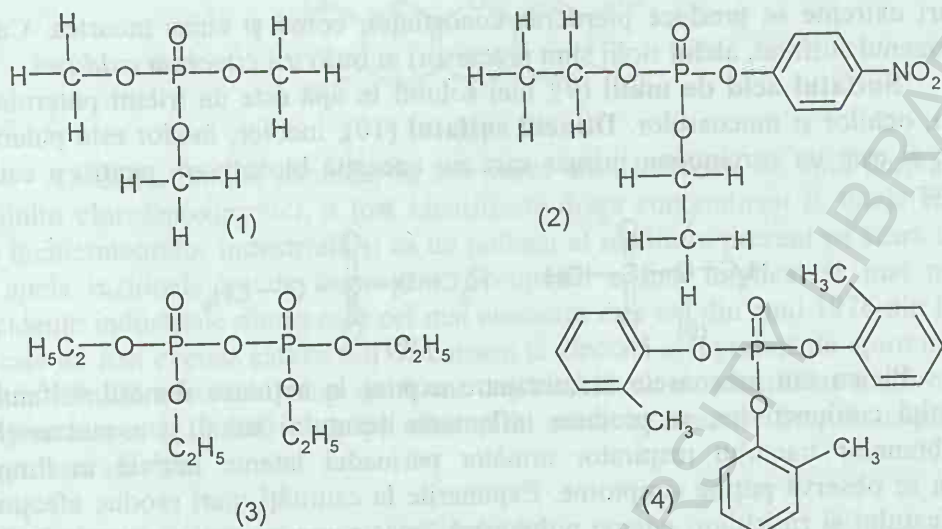


Fig. 6.20. Esteri fosforici cu proprietăți toxice

Efectele toxice ale **tetraetil pirofosfatului** (3)TEPP și cele ale **paraoxonului** (2) apar mult mai rapid. Efectele intoxicației cu paraoxon a subiecților umani se manifestă prin ruperea (smulgerea) pielii expuse și prin extenuare, dureri respiratorii. În cazurile fatale sistemul respirator se blochează datorită paraliziei sistemului nervos central. Scurt înlocuitor în Germania al insecticidului nicotină, tetraetil pirofosfatul (3) este un inhibitor puternic al *acetilcolinesterazei*. Este un supratoxic (nivel 6) fatal față de oameni și alte mamifere.

Esterii ce conțin gruparea P=S (tiono) sunt rezistenți la hidroliza neenzimatică și nu sunt așa de eficienți ca și compușii P=O în inhibarea *acetilcolinesterazei*. Ultimii compuși au o toxicitate mai ridicată față de insecte comparativ cu analogii lor fără sulf. Din acest motiv, **fosforotionații** (5) și **fosfoditionații** (7), vezi figura 6.21 sunt folosiți pe scară largă ca insecticide.

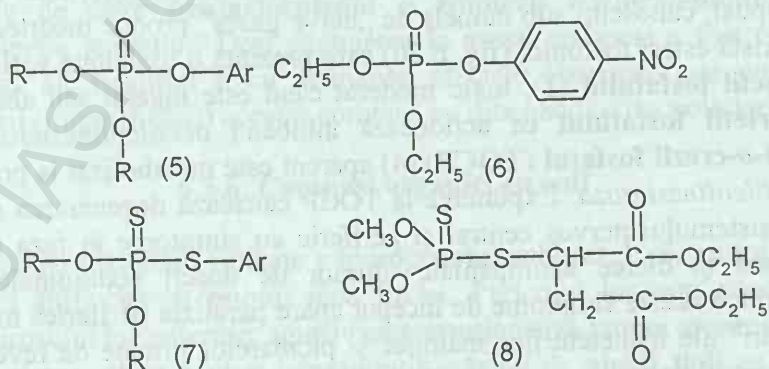
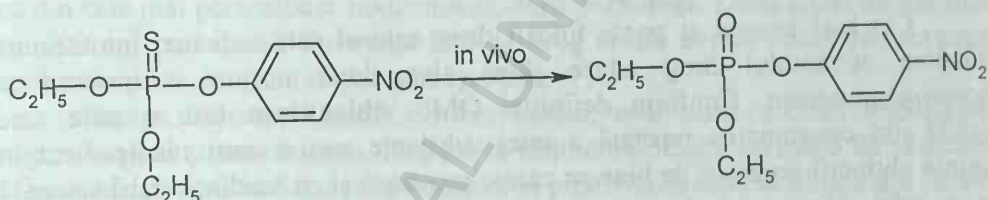


Fig. 6.21. Insecticide esterii ai acidului fosforotionic (paration, 6) și fosfoditionic (malation, 8)

Activitatea insecticidă a acestor compuși implică transformarea metabolică a legăturii P=S la P=O prin desulfurarea oxidativă. Din punctul de vedere al chimiei mediului, insecticidele organofosforice sunt superioare multor insecticide organoclorurate deoarece produșii organofosforici sunt biodegradabili și nu suferă bioacumulări.

Primul succes comercial al insecticidelor esteri ai acidului fosforotonic/fosforoditionic a fost **parationul**, *o,o*-diethyl-*o-p*-nitrofenil fosfotonat, brevetat în 1944. Acest insecticid care inhibă *acetilcolinesteraza* este un produs supertoxic (grad 6). Încă de la începutul folosirii sale a făcut sute de victime omenești. S-a stabilit că mai puțin decât 120 mg paration sunt fatale pentru adulți iar doze de 2 mg au fost fatale în cazul copiilor. Cele mai multe intoxicații accidentale se produc prin absorbția sa prin piele. Compusul înrudit, **metilparationul**, în care în locul radicalilor etil se află radicali metal este cunoscut ca mult mai toxic, astfel că în 1999 Agenția de Protecția Mediului a Statelor Unite a introdus restricții severe pentru folosirea sa.

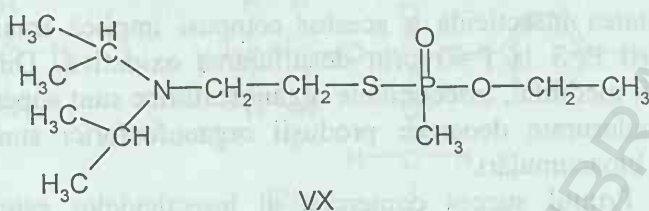
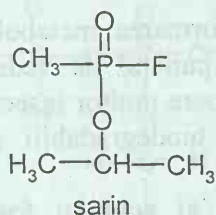
Metabolizarea parationului implică transformarea sa în paraoxon mai toxic, inhibitor puternic al *acetilcolinesterazei*:



Din cauza timpului fizic necesar pentru această transformare, simptomele intoxicației apar numai la câteva ore după expunere.

Malationul este cel mai cunoscut insecticid derivat de acid fosforditionic cu toxicitate ridicată atât față de insecte cât și față de mamifere. Această toxicitate se datorează celor două legături esterice din molecula sa care sunt hidrolizabile sub acțiunea enzimei *carboxilază* (mamiferele o au iar insectele nu) la produși relativ netoxici. În consecință, deși malationul este un insecticid foarte eficient, doza sa LD₅₀ față de animalele de experiență este de 100 de ori mai mare decât cea a parationului.

Din grupa inhibitorilor puternici ai enzimei *acetilcolinesterază* fac parte și substanțele toxice de luptă ce includ produșii Sarin și VX (din fericire nu au fost folosite în practică în războiul din Orientul Mijlociu din perioada 1991, respectiv în războiul din Irak, 2003). Toxic sistemic al sistemului nervos central, sarinul este ușor absorbit ca lichid prin piele având doza letală în jur de 0,01 mg/kg (o singură picătură ingerată poate fi mortală pentru om).



6.6. PRODUȘI NATURALI TOXICI

Natura produce o mare varietate de substanțe toxice. Oamenii pot ingera produse naturale toxice într-o mare varietate de forme, accidental sau conștient (drogurile). Chiar și alimentele pot fi surse de mutageni care pot fi agenți suspecti că ar produce cancer la om.

6.6.1. Droguri naturale

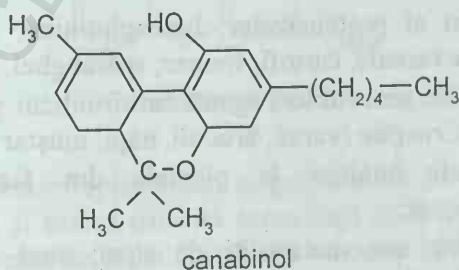
Cel mai comod și poate folosit drog natural este cafeaua. Întotdeauna folosirea cuvântului drog aduce după sine două noțiuni *obișnuința* și *farmacodependența*. Conform definiției OMS, **obișnuința** este o stare care rezultă din consumarea repetată a unei substanțe sau a unui medicament în dorința obținerii senzației de bine pe care o provoacă și cu tendință slabă sau nulă de a mări doza, creând o oarecare dependență psihică **dar nu și fizică**, neprezentând sindromul de abstenență iar efectele dăunătoare privind numai pe individ. Exemple de compuși care dau dependență: cafeaua, antinevralgicele, laxativele precum și obiceiul fumatului. **Dependența** este o stare psihică și uneori fizică apărută ca rezultat al interacțiunii survenite între un organism viu și un medicament, stare caracterizată prin modificări de comportament și alte reacții. Spre deosebire de obișnuință, dependența față de o substanță rezultă din acțiunea conjugată a caracteristicilor personale cu natura mediului socio-cultural și cu proprietățile substanței respective la care se adaugă cantitatea de toxic consumată, precum și frecvența și modul de administrare al acestuia. Dau dependență alcoolul etilic, unele medicamente, unii compuși din *Canabis sativa* (marihuana), opiaceele, unii solvenți organici volatili (toluen, eter etilic, acetonă, tetraclorură de carbon). Fructele (boabele) arborelui de cafea, *Coffea arabica*, în stare proaspătă (verzi) conțin albumină vegetală, ulei gras, uleiuri eterice în compoziția cărora se află acid cafetanice, alcaloidul cafeină, numeroase enzime, acizii clorogenic, oxalic, citric, malic; scopolină, poliglucide, ceară pe suprafața semințelor, vitamina PP, macro și oligoelemente. Prin prăjirea semințelor, uleiul devine pirogenat, își schimbă culoarea, dezvoltă caracteristici reprezentate de cafeina eliberată din acidul cafetanice, de furfural, acetonă etc.

Ingerarea a 0,5 g cafeină produce o ușoară stare de intoxicație manifestată prin agitație. O ceașcă de cafea conține 50-100 sau chiar 150 mg cafeină. Consumul permanent și în doze ridicate zilnice duce la afecțiuni cardiace (extrasistole), excitabilitate reflexă ridicată, tremur al membrelor, neliniște, surescitări nervoase etc. Simptomele dispar o dată cu întreruperea consumului de decoct.

Nicotina, alcaloid din frunzele de tutun (2% în frunzele de tutun din specia *tabacum* și de 8% în specia *rustica*) produce *tabagism*, o toxicomanie minoră larg răspândită care este de fapt o formă ușoară de intoxicație cu nicotină. Prin fumul unei țigări pătrund în organism cam 3 mg nicotină. Intoxicația se manifestă prin bronșită cronică, tuse tabagică, emfizem pulmonar, hipertensiune, tulburări neuropsihice de la cefalee, nervozitate, insomnie până la tremur. Alături de nicotină și de hidrocarburile policiclice aromatice, dintr-o țigară mai pătrund în organism și în jur de 4 mg CO care contribuie, de asemenea, la slăbirea inimii.

Aparent inofensiva plantă cultivată și în grădină, *Papaver Somniferum*, este de fapt „mama opiului”. Latexul prezent în toate organele plantei și în fruct (capsulă sferică ovoidală) cuprinde în compoziția sa în jur de 40 de alcaloizi toxici. Morfina este principalul alcaloid din opiu. Consumul de morfină induce una din cele mai periculoase toxicomanii, după 5-15 doze. Doza letală de morfină este 100 mg parenteral. Toleranța față de drog crește treptat odată cu creșterea dozelor necesare pentru a obține același efect.

Cânepa indiană, *Canabis sativa indica*, este sursa a două importante droguri **hașișul** și **marihuana**. Hașișul se obține din rezina secretată de vârfurile în floare ale cânepii indiene și se fumează în pipe. Marihuana se obține din florile și frunzele aceleași plante și se fumează sub formă de țigări. Drogurile se mai pot introduce în organism și prin inhalare sau ingerare (în băuturi și alte preparate). Substanța activă din ambele este *tetrahidrocanabinolul* care afectează sistemul nervos central printr-o acțiune excitantă și deprimantă. Doza halucinogenă este de 30-60 mg.



Listă substanțelor considerate droguri evident că este mult mai largă dar nu fac obiectul chimiei mediului.

6.6.2. Substanțe toxice, constituenți naturali sau de procesare ai substanțelor naturale și alimentelor

În cazul produșilor naturali pot exista, respectiv pot apare:

- substanțe toxice naturale (aminoacizi, peptide sau proteine toxice, alcaloizi, compuși glicozidici, substanțe fenolice, substanțe cancerigene naturale de tip PHA);
- substanțe toxice de poluare biologică – micotoxine;
- substanțe toxice de poluare și contaminare chimică – diferiți compuși chimici inclusiv radionuclizi;
- toxicitatea substanțelor adăugate în cursul procesării – coloranți alimentari, substanțe și potențiatori de aromă, antioxidanți, conservanți, emulgatori;
- compuși toxici formați prin procesarea produselor alimentare și anume prin prelucrare termică, prin hidrogenarea grăsimilor, prin prelucrare alcalină și oxidantă, prin tratare cu radiații, prin formare de peroxizi, de amine biogene.

Dacă prin legislație se poate limita introducerea, apariția respectiv atingerea nivelelor toxice pentru unii compuși există numeroși factori naturali care au de exemplu acțiune cancerigenă. Prezența naturală a acestor substanțe – safrol, acid tanic, estrogeni naturali, diverși goitrogeni, cicazină, HPA sintetizate și prezente în plantele tinere de orez, în germenii de grâu încolțit, în frunze de salată, în cartofi, mere, denotă rezistența organismului la acești factori precum și faptul că numai în anumite cazuri apare sensibilitatea care determină oncogeneza.

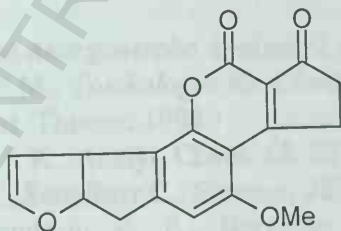
Principalele grupe de constituenți toxici ai produselor alimentare vegetale sunt următoarele:

- inhibitori ai proteinazelor, hemaglutinine, saponine prezenți în boabe de cereale, cartofi, spanac, sparanghel, linte;
- glicozidele senevolilor, agenți antitiroidieni prezente în plante din familia *Crucifae* (varză, brocoli, napi, muștar verde);
- cianogenii întâlniți la plantele din familiile *Rosaceae* și leguminoase;
- fitoalexine sau metaboliți de stres; sunt metaboliți secundari apăruiți în plante în condiții de stres ca infecții fungale, lumină UV, căldură, prezența unor derivati ai metalelor grele trivalente;
- toxinele faloridienice care sunt de fapt *micotoxine* produse de macromicete (ciuperci). Ca reprezentanți amintim **faloidina** și **amanitina**, ambele hepatotoxice;

- glicozizi favinici prezenți în semințele unor plante mediteraniene și folosiți ca sursă de proteine vegetale (*Fava beans*).

În cazul produselor alimentare animale cunoștințele privind produsele toxice sunt oarecum limitate. Aceste toxice sunt în special produse tisulare cu structură chimică foarte diferită. Cunoștințele asupra structurii și toxicologiei lor sunt relativ puține. Se cunosc otrăvuri paralizante produse de specii de dinoflagelate, ca de exemplu **Saxitoxina** $C_{10}H_{17}N_7O_4 \cdot 2HCl$, cu doza letală pentru om de 1-4 mg. Aceeași toxină a fost izolată și din algele albastru-verzi proaspete. Toxina este stabilă la încălzire și nu este distrusă prin gătire decât după o fierbere de minimum 3-4 ore. Există cam 500 specii de pești marini care pot determina intoxicații când sunt mâncați datorită prezenței **ichtiotoxinelor**. Acestea produc, funcție de specie, otrăviri de tip ciquatera, clupeoid sau tip tetraodon. Un loc aparte îl ocupă micotoxinele produse de mucegaiuri care se pot dezvolta inclusiv pe produsele alimentare. Sunt cunoscute încă din Evul Mediu intoxicații în masă ale populației cu micotoxine datorită ingerării grânelor contaminate cu *Claviceps purpurea*, intoxicații care au produs ergotismul cunoscut până și în zilele noastre. Astfel, în 1951 în Franța a fost semnalizată **alenkia** (ATA) în masă produsă de micotoxine prin consum de grâne mucegăite ca rezultat al rămânerii acestora în câmp peste iarnă.

O familie aparte de toxine este produsă de micomicete (unele specii de *Aspergillus flavus*) și anume, **aflatoxine** ce pot infesta diferite vegetale ca semințele de porumb, bumbac, ardei iute, arahide, pâinea. Cea mai frecvent întâlnită în alimente este **aflatoxina B₁** derivat de tip *bisfuranoizocoumarinic*.



aflatoxina B₁

Este cel mai toxic reprezentant al grupului de 14 toxine chimic înrudite, puternic carcinogenă și toxică datorită capacității de a lega ADN. Este o toxină hepatică (1974, epidemie de hepatită în India cu peste 100 cazuri mortale datorită consumului de porumb mucegăit cu conținut de aflatoxine de 2,5-15,6 μg/kg porumb).

Cel mai bine cunoscute **toxine bacteriene** sunt *Clostridium botulinum* datorită puterii extraordinare a toxinei și ratei mari a mortalității precum și **enterotoxinele** produse de *Staphylococcus aureus* care produce îmbolnăviri mai puțin grave dar mult mai dese.

Toxina botulinică se dezvoltă în condiții anaerobe pe alimente de toate categoriile sursa fiind *solul* și *intestinele* unor *mamifere* și *pești* de la care se contaminează alimentele. Se cunosc 6 tipuri serologice de toxine produse de *Clostridium botulinum*: A, B, (C_α , C_β), D, E, F. Dintre acestea, numai A, B și E sunt asociate frecvent botulismului produs la oameni. Se apreciază că 1 μg toxină botulinică este fatală la om. Moartea este consecința sufocării rezultată prin paralizia diafragmei și a altor mușchi implicați în procesul respirator. Din fericire, toxina botulinică este termolabilă pierzându-și activitatea prin încălzire timp de 30 minute la 80°C, respectiv timp de 10 minute la 100°C.



BIBLIOGRAFIE

1. Afonso C., *Green separation processes*, Wiley_VCH, 2005.
2. Alexander M., *Science*, **211**, 132-38, 1981.
3. Atkins P. W., *Tratat de chimie fizică*, Editura Tehnică, București, 1996.
4. Bailey R.A., *Chemistry of the environment*, Wiley-Interscience, 2002.
5. Ballschmitter K., *Angew. Chem.*, **104**, 501-674, 1994.
6. Bank S., Tyrel R. J., *J. Org. Chem.*, **50**, 4938-43, 1985.
7. Bilitewski B., Härdtle G., Marek K., *Abfallwirtschaft: Eine Einführung*, 2te Aufl., Berlin: Springer, 1994.
8. Bliefert C., *Umweltchemie*, 3th, Wiley-VCH, 2002; versiunea în limba franceză *Chimie de L'environnement*, De Breck Université, 2001, Paris.
9. Boule P., editor, *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer, Berlin, 1999.
10. Castro C. E., Wade R.S, Belser N.O., *Biochemistry*, **24**, 204-210, 1985.
11. Cheremisinoff N. P., *Handbook of air pollution prevention and control*, Elsevier Science (imprimant Butterworth Heinemann), 2002.
12. Cotrău M., Proca M., *Toxicologie analitică*, Editura Medicală, București, 1988.
13. Dekant W., Vamvakas S., *Toxicologie. Eine Einführung für Chemiker, Biologen und Pharmazeuten*, 2 Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, 2005.
14. Draper W. M., Cusby D. G., *J. Agric. Food* **29**, 699-702, 1981.
15. Duca G., Skurlatov I., Misiti A., Macoveanu M., Surpăteanu M., *Chimie Ecologică*, Ediția II, Centrul Editorial al Universității de Stat din Moldova, Chișinău, 2003.
16. Eberhard G., *Qualitative Anorganische Analyse*, 2 Aufl., Springer, 2001.
17. Eisenbrand G., Metzler M., *Toxikologie für Chemiker; Stoffe, Mechanismen, Prüfverfahren*, Stuttgart, Thieme, 1994.
18. Elsele F. L., Bradshaw J. K., *Analyt. Chem.* **65**, 927A-39A, 1993.
19. Giger W., Brunner P.H., Schaffner C., *Science*, **225**, 623-5, 1984.
20. Hamelink J. L., Landrum P. F., Bergman H. L., Benson W. H., *Bioavailability: Physical, Chemical and Biological Interactions*, CRC Press, Inc., 1994.
21. Harrison R. M., *Understanding Our Environment. An Introduction to Environmental Chemistry and Pollution*, 3rd Ed., The Royal Society of Chemistry, 1999.
22. Holland H., *Chimia atmosferei și oceanelor*, Ed. Tehnică București, 1983.
23. Hollarrd H. D., *Chimia atmosferei și oceanelor*, Editura Tehnică, București, 1983.
24. Junge C., *Naturwissenschaften*, **68**, 236-44, 1981.
25. Kohler G., *Recyclingpraxis Baustoffe*, Köln: Verlag TUV Rheinland, 1994.

26. Korte F., *Lehrbuch der Ökologischen Chemie: Grundlagen und Konzepte für die Ökologische Bunsteilung von Chemikalien*, 2te Aufl., Stuttgart: Thieme, 1987.
27. Koss V., *Umweltchemie*, Springer Verlag, 1997.
28. Lang E. W., Lüdemann H. D., *Angew. Chem.*, **94**, 351-65, 1982.
29. van Loon G. W., Duffy S. J., *Environmental Chemistry. A Global Perspective*, Oxford University Press, 2003.
30. Manahan E.S., *Environmental Chemistry*, ed. 8th CRC Press Boca Raton London New York Washington, 2005.
31. Marcu Gh., Marcu T., *Elemente radioactive. Poluarea și riscurile radierii*, Editura Tehnică, București, 1996.
32. Matthias O., *Analytische Chemie*, 2 Aufl., Wiley-VCH, 2000.
33. Mănescu S., Cucu M., Diaconescu M. I., *Chimia sanitară a mediului*, Editura Medicală, București, 1994.
34. Miller S. L., *Biochem. Biophys Acta*, **23**, 480-89, 1957.
35. Miller, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2351-61, 1995.
36. Miller S. L., *Science*, **117**, 528-29, 1953.
37. Mudrak K., Kunst S., *Biologie der Abwasserreinigung*, 5 Aufl., Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, 2003.
38. Nachtigall W., *Ökophysik*, Springer-Verlog, 2006.
39. Niac G., Nașcu H., *Chimie ecologică*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1998.
40. Olinescu R., Creabu M., *Mecanisme de apărare a organismului împotriva poluării chimice*, Editura Tehnică, București, 1990.
41. Oncescu M., Panaitescu I., *Dozimetria și ecranarea radiațiilor röntgen și gamma*, Editura Acad., București, 1992.
42. Salthamer T., *Organic indoor air pollutants*, Wiley-VCH, 1999.
43. Savii C., *Chimia mediului*, Presa Universitară Română, 1999.
44. Schlegel H. G., *Allgemeine Mikrobiologie*, 7te Aufl., Stuttgart: Thieme, 1992.
45. Schwarzenbach R., Gschwend P. M., Imboden D. M., *Environmental Organic Chemistry*, John Wiley, New York, 1993.
46. Schwarzenbach R.P., Gschwend P. M., Iomboden D. M., *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Ed., Wiley – Interscience, 2003.
47. Schütze M., Butler D., Back M. B., *Modelling Simulation and Control of Urban Wastewater Systems*, Springer – Verlag, London, Berlin, Heidelberg, 2002.
48. Sigg L., Stumm W., *Aquatische Chemie: Eine Einführung in die Chemie Wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*, 3te Aufl. Stuttgart: Teubner, 1994.
49. Sincero A., Sincero G. A., *Environmental Engineering. A Design Approach*, Prentice – Hall International (UK) Limited, London, 1996.
50. Soderquist C. J., Bowers J. B., Crosby D. G., *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 940-946, 1977.
51. Sposito G., *The chemistry of soils*, New York: Oxford University Press, 1989.

52. Surpăteanu M., *Chimia mediului*, Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, 1999.
53. Șchiopu D., *Ecologia și protecția mediului*, E.D.P., București, 1997.
54. Thayer J. S., *Environmental chemistry of the heavy elements: hydrido and organo compounds*, Weinheim: VCA, 1995.
55. Wijbeuga A., Hutzinger O., *Naturwissenschaften*, **71**, 239-46, 1984.
56. Wong A. S., Cusby D. G., *J. Agric. Food Chem.*, **29**, 125-130, 1981.
57. Wood J. M., *Naturwissenschaften*, **62**, 357-64, 1975.
58. Zoro J.A., Hunter J.M., Englinton G., Ware G.C., *Nature*, **247**, 235-37, 1974.
59. *** *Toxic and Hazardous*, Nishi-Shimbaslir, Minato-ku, Tokyo, Japan, 1979.

Compuși organici conform Listei EPA a celor 188 poluanți periculoși ai aerului

Număr CAS	Denumire chimică
75070	Acetaldehidă
60355	Acetamidă
75058	Acetonitril
98862	Acetofenonă
53963	2-Acetilaminofluoren
107028	Acroleină
79061	Acrilamidă
79107	Acid acrilic
107131	Acrilonitril
107051	Clorură de alil
92671	4-Aminobifenil
62533	Anilină
90040	<i>o</i> -Anisidină
71432	Benzen (inclusiv benzen din benzină)
92875	Benzidină
98077	Triclorobenzen
100447	Clorură de benzil
92524	Bifenil
117817	Bis(2-etilhexil) ftalat (DEHP)
542881	Bis(clorometil) eter
75252	Bromoform
106990	1,3-Butadienă
133062	Captan
63252	Carbaril
56235	Tetraclorură de carbon
120809	Catechol (Pirocatechină)
133904	Cloramben
57749	Clordan
7782505	Clorină
79118	Acid cloroacetic
532274	2-Cloroacetofenonă
108907	Clorobenzen
510156	Clorobenzilat
67663	Cloroform
107302	Clorometil metil eter
126998	Cloropren

1319773	Cresol/Acid crezilic (izomeri și amestecuri)
108394	<i>m</i> -Cresol
95487	<i>o</i> -Cresol
106445	<i>p</i> -Cresol
98828	Cumen
94757	Acid 2,4-D, săruri și esteri
3547044	DDE
334883	Diazometan
132649	Dibenzofurani
96128	1,2-Dibromo-3-cloropropan
84742	Dibutilftalat
106467	1,4-Diclorobenzen (<i>p</i>)
91941	3,3-Diclorobenziden
111444	Dicloroetil eter (Bis(2-cloroetil)eter)
542756	1,3-Dicloropropenă
62737	Diclorvos
121697	N,N-Dietil anilină (N,N-Dimetilanilină)
64675	Dietil sulfat
119904	3,3-Dimetoxibenzidină
60117	Dimetil aminoazobenzen
119937	3,3'-Dimetil benzidină
79447	Clorură de dimetil carbamoil
68122	Dimetil formamidă
57147	1,1-Dimetil hidrazină
131113	Dimetilftalat
77781	Dimetilsulfat
534521	4,6-Dinitro- <i>o</i> -cresol, săruri
51285	2,4-Dinitrofenol
121142	2,4-Dinitrotoluen
123911	1,4-Dioxan (1,4-Dietilenoxid)
122667	1,2-Difenilhidrazină
106898	Epiclorhidrină (1-Cloro-2,3-epoxipropan)
106887	1,2-Epoxibutan
140885	Acrilat de etil
100414	Etil benzen
51796	Etil carbamat (Uretan)
75003	Clorură de etil (Cloroetan)
106934	Etilen dibromură (Dibrometan)
107062	Etilen diclorură (1,2-Dicloreetan)
107211	Etilen glicol
151564	Etilen imina (Aziridine)
75218	Etilen oxid
96457	Etilen tiouree
75343	Etiliden diclorură (1,1-Dicloroetan)

50000	Formaldehidă
76448	Heptaclor
118741	Hexaclorobenzen
87683	Hexaclorobutadienă
77474	Hexaclorociclopentadienă
67721	Hexacloroetan
822060	Hexametilen-1,6-diizocianat
680319	Hexametilfosforamida
110543	Hexan
123319	Hidrochinona
78591	Izoforonă
58899	Lindan (toți izomerii)
108316	Anhidridă maleică
67561	Metanol
72435	Metoxiclor
74839	Metil bromură (Bromometan)
74873	Metil clorură (Clorometan)
71556	Metil cloroform (1,1,1-Triclorețan)
78933	Metil etil cetona (2-Butanona)
60344	Metil hidrazina
74884	Metil iodură (Iodometan)
108101	Metil izobutil cetona
624839	Metil izocianat
80626	Metil metacrilat
1634044	Metil terț butil eter
101144	4,4-Metilen bis (2-Cloroanilina)
75092	Metilen clorură (Diclorometan)
101688	Metil difenil diizocianat (MDI)
101779	4,4-Metilendianilina
91203	Naftalină
98953	Nitrobenzen
92933	4-Nitrobifenil
100027	4-Nitrofenol
79469	2-Nitropropan
684935	N-Nitrozo-N-metiluree
62759	N-Nitrozodimetilamina
59892	N-Nitrozomorfolina
56382	Paration
82688	Pentacloronitrobenzen
87865	Pentaclorofenol
108952	Fenol
106503	<i>p</i> -Fenilendiamina
85449	Anhidrida ftalică
1336363	Bifenil policlorurați (Arocloruri)

1120714	1,3-Propan sulfona
57578	β -Propiolactona
123386	Propionaldehida
114261	Propoxur (Baygon)
78875	Propilen diclorură (1,2-Dicloropropan)
75569	Propilen oxid
75558	1,2-Propilenimina (2-Metil aziridina)
91225	Quinolina
106514	Quinona
100425	Stiren
96093	Stiren oxid
1746016	2,3,7,8-Tetraclorodibenzo- <i>p</i> -dioxină
79345	1,1,2,2-Tetracloroetan
127184	Tetracloroetilena (Percloroetilena)
7550450	Tetraclorura de titan
108883	Toluen
95807	2,4-Toluen diamina
584849	2,4-Toluen diizocianat
95534	<i>o</i> -Toluidina
8001352	Toxafen (camfen clorurat)
120821	1,2,4-Triclorobenzen
79005	1,1,2-Tricloroetan
79016	Tricloroetilena
95954	2,4,5-Triclorofenol
88062	2,4,6-Triclorofenol
121448	Trietilamina
1582098	Trifluralin
540841	2,2,4-Trimetilpentan
108054	Vinil acetat
593602	Vinil bromură
75014	Vinil clorură
75354	Viniliden clorură (1,1-Dicloroetilena)
1330207	Xileni (izomeri și amestec)
95476	<i>o</i> -Xileni
108383	<i>m</i> -Xileni
106423	<i>p</i> -Xileni

EPA = Agenția de Protecția Mediului

Materiale listate de către ATSDR

Acetonă	Di-N-butilftalat	Metil paration
Acroleină	Diazinon	Metil terț-butil eter
Acrilonitril	1,2-Dibromo-3-cloropropan	4,4'-Metilen bis(2-cloroanilina) (MBOCA)
Aldrin/Dieldrin	1,2-Dibromoetan	Metilenclorură
α -, β -, γ -, δ -hexaclorociclohexan	1,4-Diclorobenzen	Mirex și clordeconă
Aluminiu	3,3'-Diclorobenzidina	n-Nitrosodi-N-propilamină
Amoniac	1,1-Dicloroetan	N-Nitrozodifenilamina
Argent	1,2- Dicloroetan	Naftalină
Arsen	1,1- Dicloroetena	Nichel
Azbest	1,2- Dicloroetena	Nitrobenzen
Benzină auto	1,3-Dicloropropena	2-Nitrofenol/4-nitrofenol
Bariu	Dietil ftalat	Pentaclorofenol
Benzen	1,3-Dinitrobenzen/	Fenol
Benzidina	1,3,5-Trinitrobenzen	Plutoniu
Beriliu	Dinitrocresoli	Bifenil polibromurați
Bis(2-cloroetil) eter	Dinitrofenoli	Bifenil policlorurați
Bor	2,4-Dinitrotoluen/	Hidrocarburi policiclice aromatate (PAHs)
Bromometan	2,6-Dinitrotoluen	Radon
1,3-Butadiena	1,2-Difenilhidrazină	Seleniu
2-Butanona	Disulfoton	Staniu
Cadmium	Endosulfan	1,1,2,2-Tetracloretan
Disulfura de carbon	Endrin	Tetracloroetilena
Tetraclorura de carbon	Etilbenzen	Taliu
Clordan	Etilen glicol și propilen glicol	Torui
Clorobenzen	Fosfor alb	Tetraclorura de titan
Clorodibenzofurani	Fluoruri, acid fluorhidric și fluor	Toluen
Cloroetan	Uleiuri minerale	Toxafen
Cloroform	Heptaclor/Heptaclor epoxid	1,1,1-Tricloroetan
Clorometani	Hexaclorobenzen	1,1,2-Tricloroetan
Clorpyrifost	Hexaclorobutadiena	Tricloroetilena
Crom	2-Hexanona	2,4,6-Triclorofenol
Creozot din lemn	Fluide hidraulice	2,4,6-Trinitrotoluen
Cărbune	Izoforona	Uranium
Cobalt	Combustibil de aviație (Jp4 și Jp7)	Uleiuri minerale uzate
Cupru	Plumb	Vanadiu
Cresoli: o-, m- p- cresol	Mangan	Vinil acetat
Cianură	Mercur	Vinil clorură
4,4'-DDT, 4,4'-DDE,	Metoxiclor	Xileni
4,4'-DDD		Zinc

ATSDR = Registrul Agenției de Sănătate Publică pentru Substanțe toxice și Boli profesionale

CONSTITUENȚI TOXICI NATURALI AI PRODUSELOR ALIMENTARE VEGETALE

Toxina	Structura chimică	Sursa	Simptome toxice majore
Inhibitori ai proteazelor	proteine, $M = 4\ 000-24\ 000$	boabe, cartofi, cereale	- defecțiuni în creșterea și utilizarea alimentelor - hipertrofie pancreatică
Hemaglutinine	Proteine, $M = 10\ 000-24\ 000$	boabe ricin, soia, mazăre, linte	- întârzieri în creștere și în utilizarea alimentelor - aglutinarea eritrocitelor <i>in vitro</i> - activitate mutagenică în culturi celulare <i>in vitro</i>
Saponine	glicozide cu aglicon steroidic, triterpenoidic	boabe de soia, spanac, sparanghel, sfeclă de zahăr, lucernă, neghină	- hemoliza eritrocitelor <i>in vitro</i>
Glucosinolați (glicozidele senevolilor) exemplu <i>sinigrina</i>	glicozide ce conțin un aglicon cu sulf	varză, brocoli, napi, ridichi, muștar verde	- hipotiroidism
Cianogeni (glicozide ale cianhidrinelor) exemplu <i>Amigdalina</i> , <i>Linamarin</i> , <i>Dhuringa</i>	glicozide cianogene	mazăre, fasole, boabe diferite leguminoase, in, manioca, sămburi de fructe, sorg, mlădițe de bambus	- pericol de eliberare a acidului cianhidric
Glicozide pseudocianogene Exemplu <i>Cicazina</i> , <i>Macrozamina</i>	glicozide ce au drept aglicon metilgloximetanol	nuci de cicad	- efect hepatotoxic - potențial cancerigen

Gospol	derivat polihidroxiilat al bis-aldehidronaftalinei substituie	semințe de bumbac	- antinutritiv ce produce <i>efectul de tanare</i> (în calitate de polifenol va reacționa cu proteinele mărindu-le rezistența la proteoliză, inactivând enzimele)
Fitoalexine sau Metaboliți de stres	derivați furanici simpli ex. Ipomeamarona) benzofurani (ex. Psoralina) furani acetilenici (ex. wyerona) izoflavonoizi (ex. Phaseolina, Pisantina)	cartof salată, păstârnac fasole lată specii de fasole, mazăre	- edeme pulmonare - fotosensibilizator al pielii - liza eritrocitelor <i>in vitro</i>
Alcaloizi pirilozidimici	derivați ai dihidropirrolului	cereale, plante medicinale, miere de albine	- pericol de ocluziune a ficatului, plămânilor - potențial cancerigeni
Latirogeni	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	năut, mazărice	- osteolatrism - deformări ale scheletului
	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{NH} \quad \text{NH}_2 \\ \\ \text{CO}-\text{COOH} \end{array}$	năut, mazărice	- neurolatrism - paralizie a membrilor inferioare

Glicozizi flavinici (ex. <i>Vicina</i> , <i>Convicina</i>)	glicozide pirimidinice	semintele unor plante mediteraneene (<i>Vicia</i> <i>fava</i>)	- anemie hemolitică acută - inhibarea sau supraactivarea unor enzime
Alte toxice de origine vegetală Extrakte acetone ale carotenilor	uleiuri eterice, Myriscitină, Falcarindol, Falcarinolon, Acetil- falcarindiol, Apiol, Thujon	în caroteni	- pentru șoareci LD ₅₀ este 100 mg/kg
Substanțe toxice din miere („mierea pontică” din Turcia)	Grayanotoxina Tutina	florile de rhododendron, azalee, arborele Coriaria	- pentru șoareci LD ₅₀ este 10 mg/kg - scade presiunea arterială
Falotoxine și amatoxine din ciupercile otrăvitoare (ex. Faloidina, Faloidina etc. α , β , γ -Amanitina, Amanina, Amanulina)	polipeptide ciclice	ciuperci otrăvitoare Amanita viroasa	- hepatotoxice

CONSTITUENȚI TOXICI NATURALI AI PRODUSELOR ALIMENTARE ANIMALE

Toxina	Structura chimică	Sursa	Simptome toxice majore
Saxitoxina	Otrăvuri paralizante proprii peștilor, scoicilor $C_{10}H_{17}N_7O_4 \cdot 2HCl$	specii de dinoflagelate alge albastru verzi	- depresie respiratorie Doza letală pentru om 1-4mg. Toxina nu e distrusă decât prin fierberea îndelungată a alimentelor, minimum 3-4 ore
Icthiotoxine	-tip chiquatera -tip chepeidon -tip tetraodon (Tetrodotoxina)	peste 500 specii de pești mari, inclusiv heringi, ansoa, făină de pește	- blocări cardiovasculare $LD_{50}=10 \mu g/kg$

PRODUȘI AI CREȘTERII MICROBIENE ÎNTÂLNÎȚI ÎN ALIMENTE
C.1. TOXINE SAU MICOTOXINE PRODUSE DE FUNGI

Toxina sau micotoxina	Sursa de mucegai	Alimentele cele mai afectate	Principalele efecte după consumare
Toxine din Aspergillus Aflatoxine (B ₁ , B ₂ , M ₁ , G ₁ etc.)	A. flavus A. parasitus	semințe uleioase, arahide, cereale, boabe de leguminoase	- toxice pentru ficat - acțiune cancerigenă, mutagenă, teratogenă
Sterigmatocystina	A. nidulans A. versicator	ciuperci, boabe cerealiere	- toxică pentru ficat - acțiune cancerigenă
Ochratoxina A	A. ochraceus A. viridicatum	boabe cereale, cafea verde, reziduuri animale	- toxic al rinichilor
Toxine produse de penicillium Patulina	P. articae P. claviformi	mere, boabe de cereale	- edeme - toxic al rinichilor
Luteoskyrin	P. islandicum	orez și alte graminee	- toxic pentru ficat - posibil carcinogene
Toxine produse de fusarium Zearalenona, Fusarotoxina T ₂ ATA (alimentary toxic aleukla)	F. graminearum F. oxysporum F. poae F. sporotrichioides specii de Fusarium	porumb, orez, ovăz, țesuturi animale, mei și alte boabe cerealiere porumb și alte boabe cerealiere	- hiperestrogenism la porcine - panleukopenie (pericol asupra măduvei osoase); mortalitate 60% - colaps cardiovascular - creșterea timpului de coagulare - leucopenie la oameni
12,13-epoxi-tricothecani			

C.2. TOXINE BACTERIENE

Toxina	Alimentele cele mai afectate	Principalele efecte după consumare
<i>Clostridium botulinum</i> , perfringens toxinele A,B (C_{α} , C_{β}), D, E, F	Carne, brânzeturi, păsări de curte, pești	- botulism
Enterotoxine produse de <i>Staphylococcus aureus</i>	Carne, brânzeturi, păsări de curte, pești	- greață, vomă, crampe abdominale, diaree

TIMPUL DE ÎNJUMĂTĂȚIRE AL REACȚIILOR UNOR SISTEME BACTERIENE

	$\Delta G_0'$ kcal/ electron- mol
<i>Reacții pentru sinteza celulei bacteriene</i>	
Amoniac ca sursă de azot: $1/5 \text{ CO}_2 + 1/20 \text{ HCO}_3^- + 1/20 \text{ NH}_4^+ \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 1/20 \text{ C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 9/20 \text{ H}_2\text{O}$	-
Azotați ca sursă de azot: $1/28 \text{ NO}_3^- + 5/28 \text{ CO}_2 + 29/28 \text{ H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 1/28 \text{ C}_5\text{H}_7\text{O}_2\text{N} + 11/28 \text{ H}_2\text{O}$	-
Reacții pentru acceptori de electroni	
Oxygen: $1/4 \text{ O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 1/2 \text{ H}_2\text{O}$	-18,675
Azotat: $1/5 \text{ NO}_3^- + 6/5 \text{ H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 1/10 \text{ N}_2 + 3/5 \text{ H}_2\text{O}$	-17,128
Sulfat: $1/8 \text{ SO}_4^{2-} + 19/16 \text{ H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 1/16 \text{ H}_2\text{S} + 1/16 \text{ HS}^- + 1/2 \text{ H}_2\text{O}$	5,085
Dioxid de carbon: $1/8 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow 1/8 \text{ CH}_4 + 1/4 \text{ H}_2\text{O}$	5,763
<i>Reacții heterotrope pentru donori organici deelectroni</i>	
Ape reziduale menajere: $1/50 \text{ C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} + 9/25 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 9/5 \text{ CO}_2 + 1/50 \text{ NH}_4^+ + 1/50 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-7,6
Proteine (aminoacizi, proteine, azot organic): $1/66 \text{ C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_4 + 27/66 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 8/33 \text{ CO}_2 + 2/33 \text{ NH}_4^+ + 31/33 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-7,7 -10,0
Hidrați de carbon (celuloză, amidon, zaharuri): $1/4 \text{ CH}_2\text{O} + 1/4 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-6,6
Grăsimi (grăsimi și uleiuri): $1/46 \text{ C}_8\text{H}_{16}\text{O} + 15/46 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 4/32 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	6,609
Acetat: $1/8 \text{ CH}_3\text{COO}^- + 3/8 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/8 \text{ CO}_2 + 1/8 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-6,664
Propionat: $1/14 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + 5/14 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/7 \text{ CO}_2 + 1/14 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	

	$\Delta G_0'$ kcal/ electron- mol
Benzoat: $1/30 \text{ CH}_6\text{H}_5\text{COO}^- + 13/20 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/5 \text{ CO}_2 + 1/30 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-6,892
Etanol: $1/12 \text{ CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/4 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/6 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-7,592
Lactat: $1/12 \text{ CH}_3\text{CHOHCOO}^- + 1/3 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/6 \text{ CO}_2 + 1/12 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-7,873
Piruvat: $1/10 \text{ CH}_3\text{COCOO}^- + 2/5 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/5 \text{ CO}_2 + 1/10 \text{ HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-8,545
Metanol: $1/6 \text{ CH}_3\text{OH} + 1/6 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/6 \text{ CO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-8,965
<i>Reacții autotrofe pentru donori de electroni anorganici:</i>	
$\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	17,780
$1/2 \text{ NO}_2^- + 1/2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{ NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{e}^-$	9,43
$1/8 \text{ NH}_4^+ + 3/8 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/8 \text{ NO}_3^- + 5/4 \text{ H}^+ + \text{e}^-$	8,245
$1/6 \text{ NH}_4^+ + 1/3 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/6 \text{ NO}_2^- + 4/3 \text{ H}^+ + \text{e}^-$	7,852
$1/6 \text{ S} + 2/3 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/6 \text{ SO}_4^{2-} + 4/3 \text{ H}^+ + \text{e}^-$	-4,657
$1/16 \text{ H}_2\text{S} + 1/16 \text{ HS}^- + 1/2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/8 \text{ SO}_4^{2-} + 19/16 \text{ H}^+ + \text{e}^-$	-5,085
$1/8 \text{ SO}_3^{2-} + 5/8 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/4 \text{ SO}_4^{2-} + 5/4 \text{ H}^+ + \text{e}^-$	-9,670
$1/2 \text{ H}_2 \longrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$	
$1/2 \text{ SO}_3^{2-} + 1/2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 1/2 \text{ SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{e}^-$	-10,595

**POLUANȚI AI TROPOSFEREI, SURSELE NATURALE
ȘI ANTROPOGENE ALE ACESTORA**

Compusul	Sursa naturală	Sursa antropogenă
Emisii gazoase ce conțin carbon	Oxidarea metanului natural; oxidarea hidrocarburilor C ₅ și C ₁₀ ; oceane; incendii de păduri	Procese antropogene de oxidare a hidrocarburilor; arderea incompletă a lemnului, uleiurilor, gazelor și cărbunilor în special în motoare; procese industriale, furnale
CO ₂	Oxidarea CO natural; distrugerea pădurilor,	Arderea uleiurilor, gazelor, cărbunelui și lemnului,
CH ₄	respirația plantelor Gazele de fermentație ale animalelor sălbatice; emisii din mlaștini, iazuri etc.; zone naturale umede; gaz de sondă din oceane, pungile de petrol,	descompunerea carbonaților Regurgitarea ierbivorelor, emisii din culturile de orez dezumidifi-carea gazelor naturale, gaz de mlaștină, gaz de peșteri, procese de ardere
Hidrocarburi ușoare C ₂ -C ₆	regiuni arctice Surse biologice aerobe Gaz de sondă și pungi de petrol	Dezumidificarea gazelor naturale, emisii din instalațiile de cracare, emisii din instalațiile de rafinare
Olefine C ₂ -C ₆		Emisii din instalațiile de cracare, emisii ale motoarelor Diesel
Hidrocarburi aromatice		Emisii din instalațiile de cracare, industria coloranților
Semiterpene C ₅ H ₈		
Terpene C ₁₀ H ₁₆		
Diterpene C ₂₀ H ₃₂	Specii de foioase, conifere; plante	
<i>Emisii gazoase ce conțin N</i>		
Monoxid de azot (NO)		
Dioxid de azot (NO ₂)	Incendii de pădure, procese anaerobe în organism, furtuni Incendii de pădure, furtuni	Arderea uleiurilor, gazelor și cărbunelui Arderea uleiurilor, gazelor și cărbunelui, oxidarea NO în atmosferă
Protoxid de azot (N ₂ O)	Emisii rezultate din denitrificarea bacteriană în organisme, oceane Fabricarea izoprenului	Arderea uleiurilor și cărbunelui
Peroxiacetilnitrat (PAN)		Producerea de hidrocarburi

Compusul	Sursa naturală	Sursa antropogenă
Amoniac (NH_3)	Surse biologice aerobe în organisme; producerea de aminoacizi din fragmente organice	Arderea cărbunelui și păcurii, manipularea fragmentelor organice
<i>Emisii gazoase ce conțin S</i> Dioxid de sulf (SO_2)	Oxidarea H_2S ; vulcani	Arderea uleiurilor și cărbunilor, prăjirea minereurilor sulfuroase
Acid sulfhidric (H_2S)	Fermentații anaerobe în organisme; vulcani și geizere	Rafinarea uleiurilor; dejecții animaliere, industria prelucrării celulozei (cartoane), mătase acetat; gaz de cocserie
Sulfură de carbon (CS_2)	Fermentații anaerobe în organisme	Obținerea viscozei, industria materialelor ceramice, fabricarea făinii de pește
Oxisulfura de carbon (COS)	Oxidarea CS_2 , vulcani și geisere	Oxidarea CS_2 , fabricarea produselor din ceramică, ape reziduale din industria hârtiei
Metilmercaptan, CH_3SH	Surse biologice anaerobe	Manipularea cadavrelor de animale, îngrășăminte animaliere; ape reziduale din industria hârtiei; industria materialelor ceramice; rafinarea uleiului
Dimetilsulfid, CH_3SCH_3	Surse biologice aerobe	Manipularea cadavrelor de animale; îngrășăminte animaliere, ape reziduale din industria hârtiei
Dimetildisulfid, $\text{CH}_3\text{S}-\text{SCH}_3$	Surse biologice aerobe	Manipularea cadavrelor de animale, obținerea făinii de pește
Alți compuși organici cu sulf: mercaptani $\text{C}_2\ldots\text{C}_4$, dialchiltiofen, benzotiofen	Surse biologice anaerobe	Manipularea cadavrelor de animale, obținerea făinii de pește, industria ceramică
Emisii gazoase ce conțin clor Acid clorhidric (HCl)	Emisii vulcanice, geizere; fabricarea CH_3Cl	Arderea cărbunilor, fabricarea acidului clorhidric
Clorura de metil, CH_3Cl	Arderea încetă a materialelor organice; alge marine, arbori, pteridofite (ferigi)	PVC și arderea tutunului

Compusul	Sursa naturală	Sursa antropogenă
Clorura de metilen, CH_2Cl_2 Cloroform, CHCl_3		Industria solvenților Industria farmaceutică, industria solvenților, arderea carburanților, albirea pastei de lemn, fabricarea tricloretenei Solvent; în extincatoare, degradare C_2Cl_4 Solvent; amestecuri de degradare Solvent; amestecuri pentru curățire și degresare Ca aerosoli propulsori, fluide de răcire, agenți de spumare, solvenți
Tetraclormetan, CCl_4		
Metilcloroform, CH_3CCl_3		
Tricloretilenă, $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$		
Hidrocarburi clorofluorurate (ca de exemplu: CCl_3F , CCl_2F_2 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$, C_2ClF_5) Alte gaze minerale Hidrogen, H_2	Oceane, sol, oxidarea metanului, a izoprenului și a terpenelor (cu formarea intermediară a formal- dehidei) Vulcani și geizere	Gaze de eșapament ale automobilelor, oxidarea metanului (cu formarea intermediară de formaldehidă) Fabricarea cărămizilor, industria ceramică Transformări ale NO în NO_2 provocate de activitate umană Surse puțin importante Izolatori (în industria electrotehnică) Industria aluminiului Tratamente ale solului, adsorbția gazelor Surse puțin importante
Acid fluorhidric, HF		
Ozon, O_3	Stratosferă; transformări naturale ale NO în NO_2	
Apă, H_2O Hexafluorură de sulf, SF_6	Evaporarea oceanelor	
Tetrafluorometan, CF_4 Bromometan CH_3Br Iodometan, CH_3I	Surse biologice aerobe Surse biologice aerobe	

Număr plan: 4841/2008
 Format: 16/70×100. Coli de tipar: 27
 Bun de tipar: martie 2008

Tiparul executat la S.C. **DON STAR S.R.L.** Galați
 Str. 1 Decembrie 1918 Nr. 23, Tel./Fax: +40 236 492587
 E-mail: donstargalati@yahoo.com



BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

1659/08

20

ISBN 978-973-30-2015-8



9 789733 020158

BCU IAS / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY